JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 139

MIT 3 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 4

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 139

(Neue Folge)

Heft 1—2

(15. Dezember 1933)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey, W. Braun und O. Trösken: Zur Kenntnis des Tetraphenyl-cyclopentadienons und seiner Reduktionsprodukte. (Heteropolare, XXIII) 1

Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule München.

G. Rohde: Über Verbindungen aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin sowie aus analogen und verwandten Substanzen. Nach Versuchen von Schülern und eigenen Beobachtungen 17

G. Rohde: Über Verbindungen aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin sowie aus analogen und verwandten Substanzen. II. Teil: Versuche und Ergänzungen 27

Mitteilung aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Hans Freytag: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. V. Mitteilung: Über den qualitativen Nachweis weiterer primärer aromatischer Amine, über das Verhalten von Pyridinderivaten im UV-Licht und über die Natur des „Photopyridins“ 44

R. Stollé und O. Roser: Zu Abkömmlingen des Amino-5-tetrazols 63

Heft 3—4

(9. Januar 1934)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und K. Dietrich: Über Struktur und Umlagerung von N-Acyl-pyrazolen 65

Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Edinburgh.

Hans Hoyer: Über das 4-Cyan-Hydrindon-(I) . . . 94

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XLII. Derivate des 2-Phenyl-4′-aminochinolins 97

Seite

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

Helmuth Scheibler und Hans Stein: Umsetzungen von Ester-Enolaten mit Halogenacyl-Verbindungen. (XVII. Mitteilung über Ester-Enolate und Keten-acetale) 105

Hermann Eichler: Ein neues Verfahren zur Herstellung der Chinoxazone 113

Berichtigung zur Arbeit: Über Arsenderivate organischer Sulfide von S. M. Scherlin und A. I. Jakubowitsch . 114

Mitteilung aus dem ehemaligen Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.

E. Wedekind und O. Engel: Zur Konstitution der Santonsäure. (Studien in der Santoninreihe, 18. Mitteilung) 115

Heft 5—6

(2. Februar 1934)

Mitteilung aus dem ehemaligen Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.

Edgar Wedekind und Irmgard Jäckh: Das Verhalten der Santonsäure beim oxydativen Abbau. (Studien in der Santoninreihe, 19. Mitteilung) . . 129

R. Stollé und K. Th. Gunzert: Über p-Dimethylamino- und p-Diäthylamino-phenylhydrazin 141

Mitteilungen aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn.

O. Schmitz-Dumont und K. Hamann: Über eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung aktiver Wasserstoffatome. Mit 2 Figuren 162

O. Schmitz-Dumont und K. Hamann: Über die Acetylverbindungen polymerer Indole; zugleich Beitrag zur Methode der Bestimmung aktiver Wasserstoffatome 167

Mitteilung aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium, Wien.

F. Feigl und V. Anger: Zur Kenntnis der Photopyridinreaktion 180

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XLIII 183

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj.

Ioan Tănăsescu und Aurel Georgescu: Über die Nitrierung des Chalkons 189

Heft 7—9

(24. Februar 1934)

Seite

R. Stollé und W. Dietrich: Beiträge zur Kenntnis des Guanazols 193

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

K. H. Slotta und G. Haberland: Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure 211

K. H. Slotta und F. Lauersen: 2-Nitro-homoveratrumsäure 220

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Finnlands.

Gust. Komppa und G. A. Nyman: Über Selenonaphthen 229

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XLIV. Synthese α-arylierter 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-aminoessigsäuren . . 237

Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Edinburgh.

Hans Hoyer: Über die 1-Methyl-Hydrinden-4-Carbonsäure 242

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

V. Čupr und J. Širuček: Aromatische Sulfonate der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems 245

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Cluj (Klausenburg).

Eugen Macovski, Alexandru Silberg, Eugen Ramonțianu und Frl. Elena Crăciunescu: Synthesen in der Homoneurinreihe, III. Homoneurine der Chinaalkaloide als qualitative Reagenzien für Jodionen 254

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Franz Feist: Derivate des 1,6-Dimethyl-naphthalins 261

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächs. Technischen Hochschule Dresden.

A. Heiduschka und R. Kuhn: Zur Kenntnis des Kaffeeöles 269

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.

Erwin Ferber und Erwin Römer: Über einige neue Acetylen-Quecksilber-Komplexsalze 277

Seite

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.

Hanns John und Georg Behmel: Chinolinderivate, XLV. Derivate der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure 284

Berichtigung zu dem Aufsatz von K. v. Auwers und K. Dietrich, dies. Journ. 139, S. 66 288

Heft 10—12

(12. April 1934)

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische und pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Hermann Lohaus: Über Isomerisationsprodukte der Pyridinsalze ungesättigter Säuren 289

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Inst. d. Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des vicinalen Resacetophenons 290

F. Mauthner: Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen, II 293

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Fritz Asinger: Zur Kenntnis gemischt halogenierter Toluole, Benzaldehyde und einiger Derivate . . . 296

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Josef Zehenter: Weitere Beiträge zur Kenntnis der Oxyxylylsulfone. Über as-o- und as-m-Oxyxylylsulfon. (Mitbearbeitet von Otto Ripl) 309

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt: Konstitutionsformeln des Perowskits und verwandter Verbindungen. Mit 1 Figur 318

Mitteilung aus dem Laboratorium der anorganischen und analytischen Chemie d. Universität in Cluj (Klausenburg), Rumänien.

G. Spacu und M. Kuraš: Beiträge zur Kenntnis der komplexen Metallsalicylate 322

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé und M. Merkle: Zur Konstitution der Isatyde 329

Mitteilung aus dem Chemisch. Universitätslaboratorium in Erlangen.

F. Henrich und F. Braun: Zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazolderivaten 338

Fritz Feigl (I.) und Hans Freytag (II.): Zur Kenntnis der Photopyridinreaktion 343

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 139, Heft 1—2 **15. Dezember 1933**

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

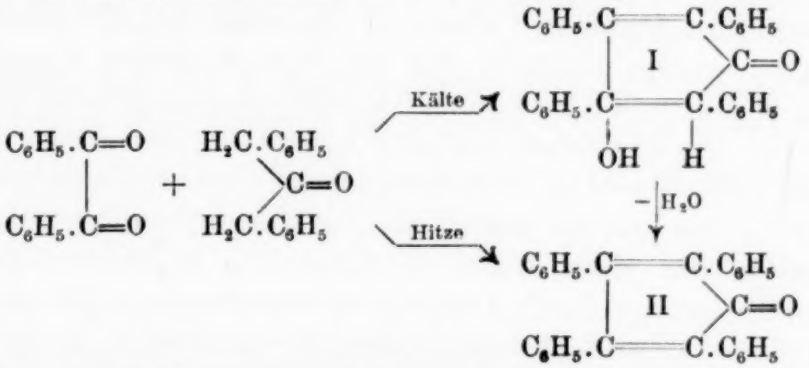
Zur Kenntnis des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons und seiner Reduktionsprodukte

(Heteropolare, XXIII)[1]

Von **W. Dilthey, W. Braun** und **O. Trösken**

(Eingegangen am 9. August 1933)

Vor 3 Jahren konnten W. Dilthey und F. Quint[2]) zeigen, daß Dibenzylketon mit Benzil leicht und glatt zum schwarzroten Tetraphenyl-cyclo-pentadienon (II) kondensiert werden kann und zwar, wenn man bei Wasserbadtemperatur arbeitet.



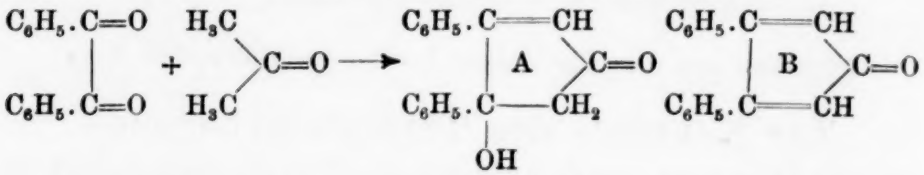
Führt man hingegen die Kondensation bei Zimmertemperatur durch, so erhält man ein Hydrat (I), Tetraphenyl-cyclo-pentenolon, das schon von verschiedenen Autoren beschrieben wurde.

Tetraphenyl-cyclo-pentenolon (I)

Erstmalig wurde dieser Stoff wohl von Henderson und Corstorphine[3]) erhalten, als sie die Versuche von Japp[4])

[1]) XXII. Mitteilung: Ber. **66**, 825 (1933).
[2]) W. Dilthey u. F. Quint, dies. Journ. [2] **128**, 139 (1930).
[3]) G. G. Henderson u. R. H. Corstorphine, Journ. Chem. Soc. **79**, 1256 (1901).
[4]) Japp u. Miller, Trans. **47**, 21 (1885); Japp u. Burton, Trans. **51**, 420 (1887); Japp u. Lander, Trans. **71**, 123 (1897).

mit Aceton auf symm.-Diphenylaceton übertrugen. Japp und Schüler hatten gefunden, daß sich Aceton und Benzil mit Alkali leicht kondensieren lassen zu einem Produkt, das durch Austritt nur einer Molekel Wasser entstanden war.



Aus verschiedenen Gründen erteilte Japp dem Körper die Struktur A, nahm also an, daß ein Ringschluß zu einem Hydrat des Diphenyl-cyclo-pentadienons (B) geführt habe, obgleich sie die Wasserabspaltung zu diesem Körper B nicht durchführen konnten.

In analoger Weise gelang nun Henderson und Corstorphine die Kondensation von Dibenzylketon mit Benzil. Sie erhielten einen farblosen bei 208° schmelzenden Körper, dem sie die unter I angegebene, A analoge Formel beilegten. Diese Formel ist inzwischen durch W. Dilthey und F. Quint bewiesen worden dadurch, daß die überaus leichte Abspaltung von Wasser zum schwarzroten Tetraphenyl-cyclo-pentadienon (II) führt. Die englischen Forscher indessen fanden diesen Übergang nicht, obwohl bei ihren zahlreichen Versuchen zur Charakterisierung des Körpers gewiss das rote Keton hin und wieder entstanden ist. Ganz sicher erscheint dies bei ihrem Versuch, die OH-Gruppe durch Acetylierung nachzuweisen. Sie kochten zu diesem Zweck Tetraphenyl-cyclo-pentenolon (I) mehrere Stunden mit einem Überschuß von Acetanhydrid, gossen in Wasser und erhielten nach Aufnehmen mit Benzol tief purpurrote Krystalle, denen auch durch häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln die letzten Spuren des färbenden Stoffes, den sie für eine unerwünschte Beimengung hielten, nicht genommen werden konnten. Da die schön ausgebildeten Krystalle jedoch scharf bei 218° schmolzen, beachteten sie die Farbe nicht weiter und nahmen auf Grund einer Analyse ein Acetylderivat als Reaktionsprodukt an.

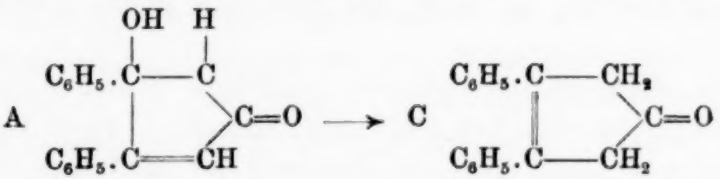
Trotzdem ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß hier kein Acetylderivat vorgelegen hat, sondern das rote Keton (II) selbst. Führt man nämlich den Acetylierungsversuch von I nach den

Angaben von Henderson und Corstorphine durch, so erhält man leicht den dunkelroten Körper vom Schmp. 218°, wie angegeben, dieser ist aber sicher nicht ein Acetylderivat von I, sondern das von K. Ziegler und B. Schnell[1]) erstmalig aus 1,2,4,5-Tetraphenyl-pentan-dion (1,5) über mehrere Zwischenprodukte hinweg erhaltene Tetraphenyl-cyclo-pentadienon (II).

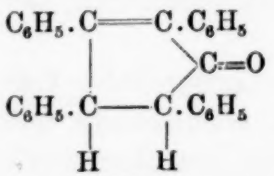
Die Reduktion des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons

Tetraphenyl-cyclo-pentenon oder Tetraphenyl-cyclo-pentadienol

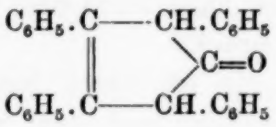
Da die partielle Reduktion mit Jodwasserstoff von Diphenyl-cyclo-pentenolon A nach Japp und Burton zu Diphenyl-cyclo-pentenon C führt, versuchten Henderson und



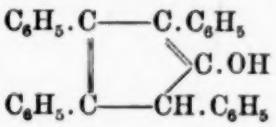
Corstorphine das Tetraphenyl-cyclo-pentenolon (I) zum entsprechenden Dihydrokörper IIIa, b oder c zu reduzieren.



IIIa



IIIb



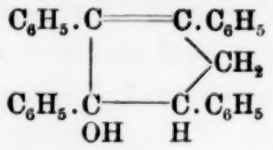
IIIc

Es gelang ihnen auch unschwer ein bei 162° schmelzendes Reduktionsprodukt zu erhalten, dem sie jedoch nicht eine der beiden Formeln IIIa oder IIIb gaben, sondern annahmen, daß seine Zusammensetzung $C_{29}H_{24}O$, also um 2H-Atome reicher sei als III ($C_{29}H_{22}O$), obwohl ihre Analyse besser auf die Formel $C_{29}H_{22}O$ stimmt. Sie fanden C 89,93, H 5,92. Es berechnet sich für $C_{29}H_{22}O$ C 90,11, H 5,74; für $C_{29}H_{24}O$ C 89,69, H 6,18. Da sie ferner weder ein Oxim noch ein Hydrazon erhalten konnten, dafür aber angeblich leicht ein Hydroxyl acetylieren oder durch Chlor zu einem Körper $C_{29}H_{23}Cl$ er-

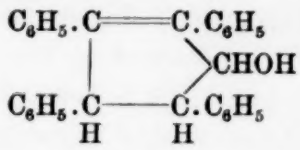
[1]) K. Ziegler u. B. Schnell, Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

setzen konnten, schlossen sie, das Reduktionsprodukt müsse entweder D oder wahrscheinlicher E sein.

D



E



Alle von Henderson und Corstorphine angegebenen Versuche wurden wiederholt.[1]) Ohne Erfolg wurde versucht, ein Oxim oder Phenylhydrazon des Reduktionsproduktes zu erhalten. Es gelang aber auch nicht zu dem von den englischen Forschern beschriebenen Chlorprodukt $C_{29}H_{23}Cl$ oder dem Bromderivat $C_{29}H_{28}OBr$ zu kommen. Mit Brom wurde genau nach der Vorschrift von Henderson und Corstorphine das schwarzrote Keton erhalten, wobei ein Überschuß von Brom zu vermeiden ist, da sonst das Dibromid dieses Ketons sich bildet.

Mit Phosphorpentachlorid erhielten Henderson und Corstorphine das bei 181° schmelzende Chlorid $C_{29}H_{23}Cl$, während man genau nach der Vorschrift der englischen Forscher arbeitend zwar zu einem Einwirkungsprodukt kam, das aber schon wesentlich früher, bei 165—166° unter Zersetzung schmelzend, der Analyse nach noch Sauerstoff enthaltend, der Formel $C_{29}H_{23}OCl$ entsprach.

Es schien somit, als ob unser Reduktionsprodukt vom Schmp. 162—163° unmöglich mit dem von Henderson und Corstorphine identisch sein konnte. Schließlich aber zeigte sich, daß dies doch der Fall war, denn es gelang, allerdings erheblich schwieriger, als vermutet wurde, durch 6stündiges Kochen mit Acetanhydrid das von Henderson und Corstorphine beschriebene Acetylderivat zu erhalten. Schmp. 183° (181—182° n. H. u. C.).

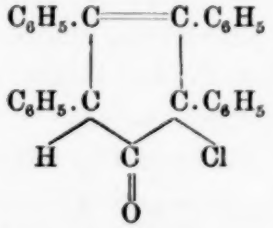
Die Zusammensetzung des Reduktionsproduktes als $C_{29}H_{22}O$ ist ohne weiteres gegeben, da es, wie W. Dilthey und F. Quint zeigten, leicht durch Kondensation von Dibenzylketon mit Benzoin erhalten wird. Damit sind auch die Formeln D und E hinfällig. Fraglich bleibt nur die Stellung

[1]) Bezüglich der Einzelheiten dieser Versuche vgl. die Dissertationen von W. Braun u. O. Trösken, Bonn.

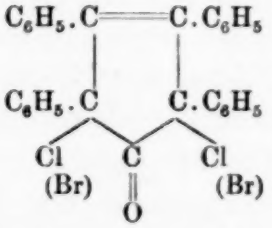
der H-Atome, die je nachdem, ob Benzoin in der Enol- oder Ketoform reagiert hat, entsprechend IIIa oder IIIb anzunehmen ist. W. Dilthey und F. Quint nahmen noch an, daß Formel IIIa zutreffe, während heute IIIb wahrscheinlicher ist. Jedenfalls müßten außer diesen beiden Ketoformen noch die zugehörigen Enolformen in Betracht gezogen werden.

Daß der Körper Alkalisalze zu bilden vermag, zeigt die intensiv gelbe Farbe, die er mit alkoholischem Kali in der Hitze gibt und die Tatsache, daß er aus dieser Lösung bei raschem Arbeiten (sonst findet Oxydation zum roten Keton statt!) unverändert wiedergewonnen werden kann. Da er selbst jedoch rein weiß ist und auch nicht nach Zerewitinoff reagiert, sei für ihn die Ketoform angenommen. Sein Acetylderivat ist zwar rein weiß, wird jedoch in der Hitze durch alkoholisches Kali momentan zum Grundkörper verseift, dürfte daher wohl der Enolform angehören. Dem mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorderivat sei, da es im Schmelzfluß HCl abgibt und in das rote Keton II übergeht, die Formel IIa beigelegt, wonach dann die Halogenaddukte die Formel IIb erhielten.[1])

IIa



IIb



Wendet man sich nunmehr den Reduktionsprodukten des violettroten Ketons (II) zu, so ist zu erwarten, daß es dieselben Reduktionsprodukte liefern wird wie sein farbloses Hydrat (I), aus dem es durch Wasserabspaltung so leicht entsteht, wobei es für das Endresultat gleichgültig ist, ob die Wasserabspaltung vor oder nach der Hydrierung erfolgt. Dies ist auch der Fall. So erhält man mit Jodwasserstoff und Phosphor (rot) bei etwa 170° ziemlich quantitativ das farblose Produkt (III).

Bei gelinderer Reduktion — Zn-Staub in Eisessig — hatten schon W. Dilthey und F. Quint[2]) den entsprechenden sekun-

[1]) Das Dichlorid ist übrigens nicht gelb, wie Bergmann u. Bondi, Ber. 63, 1173 (1930) angeben, sondern farblos.

[2]) A. a. O.

dären Alkohol (IV) erhalten, an dessen Formel kein Zweifel ist, da er eine kirschrote Halochromie gibt und sich sehr leicht selbst zum roten Keton (II) zurück dehydriert. Neben diesem Carbinol wurde auch (III) erhalten. Dies wird auch dadurch erklärlich, daß es gelang, (IV) durch Kochen in Eisessig im Wasserstoffstrom (um Dehydrierung zu vermeiden) glatt in (III) umzulagern. Auf diese Reaktion wird man sich auch stützen können, wenn man für das Kondensationsprodukt von Benzoin mit Dibenzylketon die Formel (IIIb) und nicht (IIIa) bevorzugt.

Nur schwierig lassen sich zwei Molekeln Wasserstoff an das rote Keton heranbringen. Es bedarf hierzu amalgamierten Zinkstaubs in Eisessig und Chlorwasserstoffs in der Siedehitze. Erhalten wird eine schön krystalline, farblose Substanz, der man vorläufig die Formel eines sekundären Alkohols (V) beilegen kann, da sie mit dem gleichen Reduktionsmittel auch aus dem Carbinol (IV) entsteht. Ein Konstitutionsbeweis liegt hierin jedoch nicht, da (IV) leicht in (III) übergeht. Als beste Darstellungsmethode für (V) ist denn auch die Reduktion von (III) anzusehen (bezüglich der Formeln siehe die Tabelle).

Daß alle mit den Formeln (I—V) gekennzeichneten Verbindungen demselben Grundkörper angehören, folgt daraus, daß sie alle bei der Zn-Staubdestillation in das längst bekannte[1]) Tetraphenyl-cyclo-pentadien (VI) übergehen.

Bei der großen Anzahl (über ein Dutzend) möglicher Reduktionsprodukte des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons (II) (von enantiomorphen Formen ganz abgesehen) ist es kaum verwunderlich, daß beim Wechsel der Reduktionsbedingungen verschiedene Produkte erhalten werden. So kann man mit Natrium in heißer Toluollösung zwei verschiedene Stoffe (Schmp. 172 u. 184°) erhalten, die mit keinem bisher beschriebenen Produkt identisch sind. Erwähnt sei auch, daß die katalytische Reduktion von (I) zwei neue Reduktionsprodukte geliefert hat, und zwar entstehen bei Reduktion mit 10% Platinmohr:

1. das beschriebene Dihydrid (III) vom Schmp. 162°,
2. eine bei gleicher Temperatur schmelzende, mit konz. Schwefelsäure lebhaft grün fluorescierende Substanz,

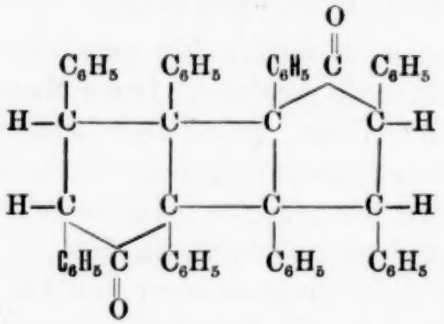
---

[1]) K. Ziegler u. B. Schnelle, Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

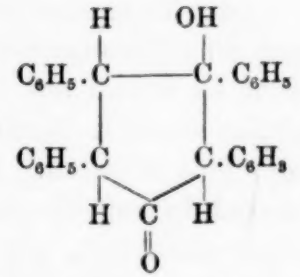
3. ein Körper (VII) vom Schmp. 228—229°, der in siedendem Benzol bimolekular ist.

Das letztgenannte Produkt wird in guter Ausbeute aus (I) mit 4% Platinmohr erhalten. Bei rascher Zn-Staubdestillation liefert es den bei 162° schmelzenden, in konz. Schwefelsäure grün fluorescierenden Körper (VIII), der auch durch direkte Reduktion mit Palladium (I) erhalten wird. Für die Formulierung des hochschmelzenden dimolekularen Produktes wird zunächst sein Wasserstoffgehalt entscheidend sein. Kommt ihm nämlich die Formel $C_{58}H_{44}O_2$ zu, würde es als Dimeres von VIII zu betrachten sein und könnte dann z. B. die aus einer Reihe von möglichen ausgewählte Formel (F) haben. Alsdann gewänne man einen Überblick über die katalytische Reduktion von I, wenn man annimmt, daß zunächst eine Molekel Wasserstoff an der Lückenbindung aufgenommen wird unter Bildung eines nicht gefaßten Zwischenproduktes (G)

F



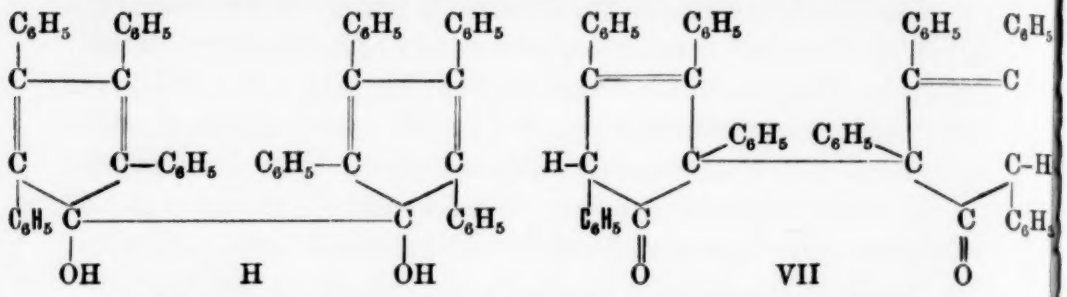
G



Dies könnte intramolekular in zweifacher Weise Wasser abspalten, wobei (III) bzw. (VIII) entstehen. Bei intermolekularer Wasserabspaltung entsteht das doppelt molekulare Produkt (F), wobei natürlich auch an die Möglichkeit der Dimerisation von (VIII) gedacht werden muß. Durch Erhitzen spaltet sich der Vier-Ring auf, (F) geht in (VIII) über.

Allerdings dürfte alsdann die Zinkstaubdestillation nicht mit einer Reduktion verlaufen sein. Da es nun aber nicht gelang, durch Destillation des dimolekularen Produkts (Schmelzpunkt 228—229°) ohne Zinkstaub zu VIII zu gelangen, besteht die Möglichkeit, daß der Wasserstoff des Dimolekularen um zwei H-Atome geringer, die Formel also $C_{58}H_{42}O_2$ ist. Das wäre dann die Zusammensetzung eines Pinakons von II. Da jedoch ein Nachweis der OH-Gruppen nicht gelang, auch

mit Zerewitinoffs Reagens sich kein Gas entwickelte, würde man an Stelle der Pinakonformel (H) lieber VII wählen.



Diese Formeln wird man aber noch als vorläufig betrachten müssen.

In folgender Tabelle sind diese Reaktionen übersichtlich zusammengestellt.

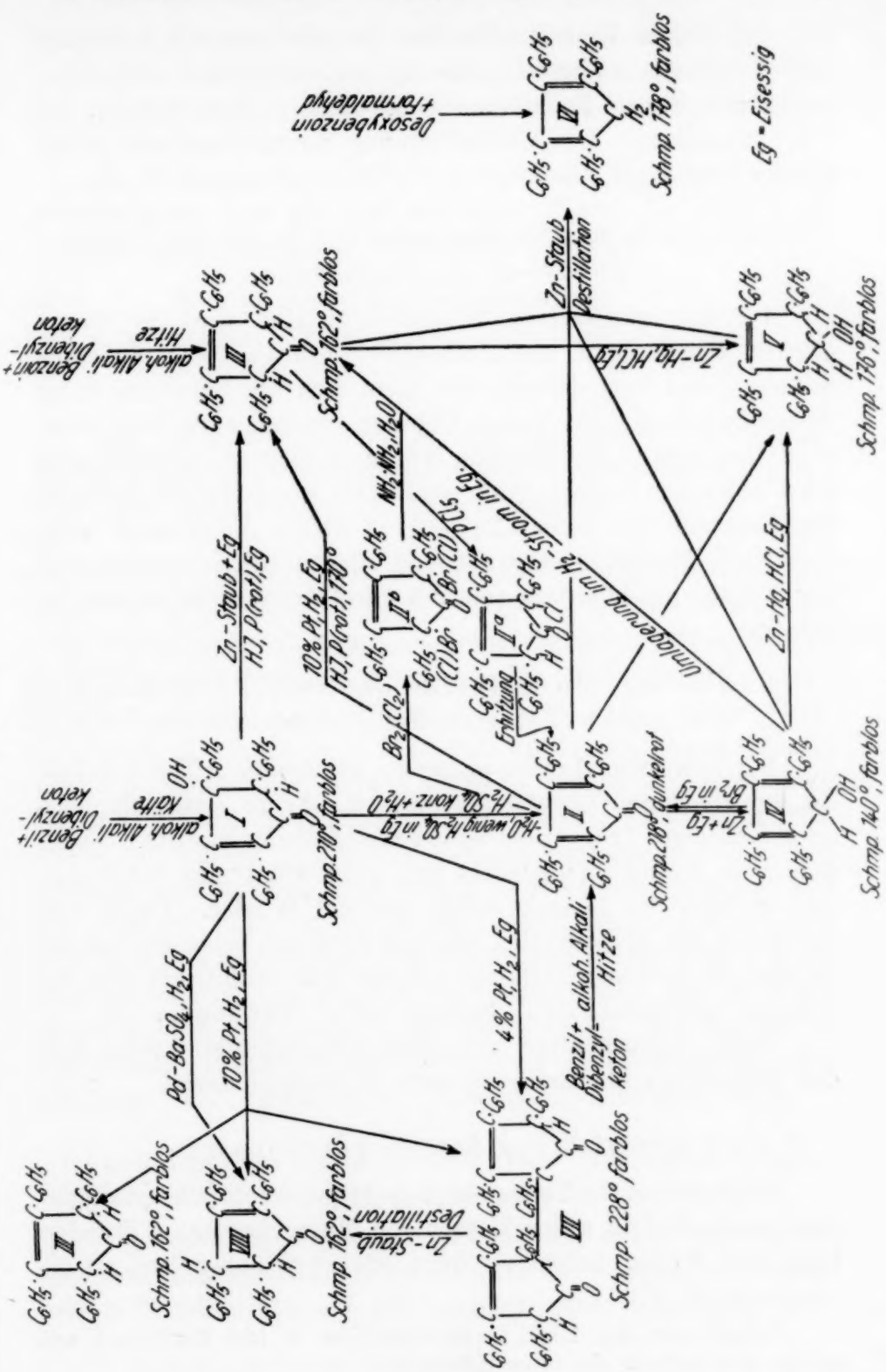
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentenon

4 g Tetraphenyl-cyclo-pentenon werden fein gepulvert und mit 20 g Phosphorpentachlorid innig gemischt. Diese Mischung wird im Ölbad auf 165—170° erhitzt, wobei eine heftige Reaktion eintritt. Nach 15 Minuten unterbricht man die Reaktion und läßt erkalten. Dann wird die gelbgrün gefärbte Schmelze vorsichtig auf Eis gerührt, der zurückbleibende feste Körper wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Man nimmt darauf das Reaktionsgemisch in Äther auf und trocknet diese Lösung gut mit Calciumchlorid. Der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wird zunächst aus Ligroin (70—85°) und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält den Körper so in Form schöner farbloser Nädelchen, die bei 160° erweichen und bei 165 bis 166° u. Zers. schmelzen (Formel IIa).

Erhitzt man die Substanz kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt hinaus, so färbt sie sich tiefrot. Ebenso tritt beim Liegen am Licht allmählich Rotfärbung ein.

0,1175 g Subst.: 0,3570 g CO_2, 0,0531 g H_2O. — 0,1900 g Subst.: 0,0663 g AgCl.

$C_{29}H_{21}OCl$ (Mol.-Gew. 420)	Ber. C 82,73	H 5,0	Cl 8,43
	Gef. „ 82,86	„ 5,06	„ 8,63


Desoxybenzoin + Formaldehyd
Schmp. 178°, farblos
Eg = Eisessig
Zn-Staub Destillation
Benzoin + Dibenzyl-keton
alkoh. Alkali Hitze
Schmp. 162°, farblos
Zn-Hg, HCl, Eg
Schmp. 176°, farblos
Zn-Staub + Eg
HJ, P(rot), Eg
10% Pt, H2, Eg
HJ, P(rot), 170°
NH2·NH2, H2O
PCl5
Umlagerung im H2-Strom in Eg.
Erhitzung
Br2 (Cl2)
Zn-Hg, HCl, Eg
Benzil + Dibenzyl-keton
alkoh. Alkali Kälte
Schmp. 210°, farblos
H2O, wenig H2SO4 in Eg
H2SO4 konz. + H2O
Schmp. 218°, dunkelrot
Zn + Eg
Br2 in Eg
Schmp. 140°, farblos
Pd-BaSO4, H2, Eg
10% Pt, H2, Eg
4% Pt, H2, Eg
Benzil + Dibenzyl-keton
alkoh. Alkali Hitze
Schmp. 162°, farblos
Schmp. 162°, farblos
Zn-Staub Destillation
Schmp. 228° farblos

Bei diesem Versuch erhielten Henderson und Corstorphine dunkelrote Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther schließlich farblos wurden, bei 181° schmolzen. Die Cl-Bestimmung deutete auf ein Monochlorderivat $C_{29}H_{23}Cl$.

Umwandlung des Chlorproduktes in 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentadienon

1 g fein gepulvertes Chlorprodukt (IIa) wird in einem offenen Rundkolben auf 180—190° erhitzt. Die Substanz schmilzt, und nach kurzer Zeit färbt sich die Schmelze unter Aufschäumen tiefrot, wobei Chlorwasserstoff entwickelt wird. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten. Die Schmelze wird dann aus Eisessig umkrystallisiert, wodurch man schwarzrote Krystalle vom Schmp. 217—218° erhält. Ausbeute: 0,6 g.

Nach Mischschmelzpunkt und Eigenschaften erweist sich der Körper als identisch mit 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentadienon.

Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentenon

2 g Tetraphenyl-cyclo-pentenon werden in Alkohol gelöst. Zu der siedenden Lösung gibt man 2—3 ccm methylalkoholische Kalilauge 1:4, wobei sofort Gelbfärbung eintritt. Nachdem man 7 Minuten[1]) gekocht hat, unterbricht man das Sieden und versetzt die Lösung sofort mit viel Wasser. Dabei verschwindet die gelbe Farbe, und ein flockiger, schwach rosa gefärbter Niederschlag fällt aus. Dieser wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 162°. Ausbeute: 1 g.

Nach Eigenschaften und Mischschmelzpunkt erweist sich der Körper als identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Acetylierung des Dihydrokörpers

Erhitzt man 3 g Tetraphenyl-cyclo-pentenon in überschüssigem Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat 6 Stunden lang zum Sieden, behandelt dann wie oben angegeben, so er-

[1]) Läßt man das Alkali länger einwirken, so tritt Rotfärbung und später Abscheidung des roten Ketons ein.

hält man mit einer Ausbeute von 3,4 g ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 183° schmilzt. Wie die Analyse zeigt, liegt ein Acetylderivat des Tetraphenyl-cyclo-pentenons vor.

Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe, die nach 2 bis 3 Tagen einer intensiven Fluorescenz weicht.

Kohlenwasserstoffbestimmung[1]):

4,824 mg Subst.: 15,310 mg CO_2, 2,470 mg H_2O.

$C_{31}H_{24}O$ (Mol.-Gew. 428,19)	Ber. C 86,88	H 5,65
	Gef. „ 86,56	„ 5,73

Die Verseifung dieses Acetylderivates mit methylalkoholischem Alkali gibt Tetraphenyl-cyclo-pentenon zurück, sofern man rasch arbeitet und die Luft ausschließt.

Reduktion des 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentenolons (I) zu 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentenon (III)

4 g Tetraphenyl-cyclo-pentenolon (Schmp. 210°) wurden in 20 g Eisessig gelöst und mit 1 g rotem Phosphor und 0,5 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1,7) 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde die saure Flüssigkeit abgegossen, der feste Rückstand im Mörser zerkleinert, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, die Lösung nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser behandelt und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Eindampfen schieden sich fast farblose Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 163° schmolzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb. Die Mischprobe mit einem synthetischen Tetraphenyl-cyclo-pentenon vom Schmelzp. 163° zeigte keine Depression. Ausbeute: 2,5 g.

Reduktion des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons (II) zu Tetraphenyl-cyclo-pentenon (III)

3 g Tetraphenyl-cyclo-pentadienon, 4 g roter Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1,7) wurden im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde

[1]) Analyse von Dr. Schöller, Berlin.

mit Wasser gut gewaschen, mit Aceton zweimal ausgekocht und die Acetonlösung zur Trockne eingedampft. Der braune, schmierige Rückstand wurde mit Alkohol aufgekocht, wobei sich ein weißes Krystallmehl bildete. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Körper bei 163°. Ausbeute: 1,6 g. Die Mischprobe mit einem synthetischen Tetraphenyl-cyclo-pentenon zeigte keine Depression. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure war grünlichgelb.

Reduktion des 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclo-pentadienons (II) mit Zn-Staub zu 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy-Δ-3,4-cyclo-penten (V)

5 g des nach der Vorschrift von W. Dilthey und F. Quint[1]) erhaltenen Tetraphenyl-cyclo-pentadienons (Schmp. 218°) wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit 25 g amalgamiertem Zn-Staub versetzt. Die violette Lösung wurde dabei farblos. Nachdem Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet worden war, wurde vom Zn-Staub abfiltriert und die Lösung in Wasser gegossen. Es fiel ein flockiger, weißer Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und aus Alkohol bei 176° schmolz.

Die Substanz zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Ausbeute: 0,8 g an ganz reiner Substanz.

0,1428 g Subst.: 0,4690 g CO_2, 0,0796 g H_2O.

$C_{29}H_{24}O$ (Mol.-Gew. 388)	Ber. C 89,64	H 6,23
	Gef. „ 89,57	„ 6,24

Wird die Reduktion des Tetraphenyl-cyclo-pentadienons mit einer geringeren Menge amalgamierten Zn-Staubs nach genau derselben Vorschrift ausgeführt, so erhält man in sehr geringer Ausbeute einen Körper vom Schmp. 237°. Lange, farblose Nadeln. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb.

Reduktion des Tetraphenyl-cyclo-pentenons (III) zu 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy-Δ-3,4-cyclo-penten (V)

4 g Tetraphenyl-cyclo-pentenon vom Schmp. 163° wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, in der Siedehitze mit 8 g amalga-

[1]) A. a. O.

miertem Zn-Staub versetzt und Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Vom Zn-Staub wurde abfiltriert und die Lösung in Wasser gegossen. Es fiel ein flockiger, weißer Niederschlag, der, aus Eisessig und aus Ligroin umkrystallisiert, bei 176° schmolz. Die Mischprobe mit dem auf gleiche Art und Weise erhaltenen Reduktionsprodukt aus Tetraphenyl-cyclo-pentadienon zeigte keine Depression. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war farblos. Ausbeute: 2,5 g.

Reduktion des 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy-cyclo-pentadiens (IV) mit amalgamiertem Zn-Staub zu 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy-Δ-3,4-cyclo-penten (V)

Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (IV) wurde erhalten nach den Angaben von W. Dilthey u. F. Quint[1]) aus Tetraphenyl-cyclo-pentadienon durch Reduktion mit Zn-Staub und Eisessig. Es schmilzt bei 140°. 1,2 g dieses Reduktionsproduktes wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und mit 8 g amalgamiertem Zn-Staub versetzt. In die zum Sieden erhitzte Lösung wurde dann Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die vom Zn-Staub befreite Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei ein flockiger, weißer Niederschlag ausfiel. Das Produkt schmolz, aus Alkohol und aus Ligroin umkrystallisiert, bei 176°. (Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde noch ein amorpher Körper vom Schmp. 80° isoliert.) Die Mischprobe mit den nach der gleichen Methode aus Tetraphenyl-cyclo-pentadienon und Tetraphenyl-cyclo-pentenon erhaltenen Produkten zeigten keine Depression. Die Lösung des Körpers in konz. Schwefelsäure war farblos. Durch zweitägiges Kochen in Eisessiglösung und Wasserstoffatmosphäre verändert sich der Körper nicht.

Umlagerung des 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy-cyclo-pentadiens (IV) zu Tetraphenyl-cyclo-pentenon (III)

0,5 g Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (IV) vom Schmp. 140° wurden in 150 ccm Eisessig 7 Stunden lang im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt. Die anfangs schwach rote Farbe der Lösung ging nach und nach in schwach gelb über. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei ein weißer Nieder-

[1]) A. a. O.

schlag ausfiel. Aus Ligroin und aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Körper bei 163° und erwies sich gemäß Mischprobe und Eigenschaften als identisch mit Tetraphenyl-cyclopentenon (III).

Tetraphenyl-cyclo-pentadien (VI)

wurde erhalten durch Zn-Staubdestillation von:

1. Tetraphenyl-cyclo-pentenon (III),
2. Tetraphenyl-cyclo-pentadienon (II),
3. 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-oxy-cyclo-pentadien (IV),
4. 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-oxy-Δ-3, 4-cyclo-penten (V).

Alle nach den vier Methoden hergestellten Produkte waren unter sich identisch und zeigten im Gemisch mit einem synthetischen Tetraphenyl-cyclo-pentadien [1]) vom Schmp. 178° keine Depression. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zuerst gelbrot, wird dann allmählich prachtvoll eosinrot, beim Eingießen in Wasser wird das unveränderte Ausgangsprodukt zurückerhalten. Die Lösungen des Körpers in Benzol–Alkohol zeigen schwache Fluorescenz, die nach einiger Zeit verschwindet.

Reduktion des Tetraphenyl-3-oxy-Δ-4, 5-cyclopentenons (I) mit Palladium

2 g Tetraphenyl-3-oxy-Δ-4,5-cyclo-pentenon vom Schmelzpunkt 210° wurden in 50 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Eisessig gelöst und mit 0,9 g Pd-Bariumsulfatkatalysator [2]) 6 Stunden lang unter Einleiten von mit Kaliumpermanganat gewaschenem Wasserstoff zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde heiß vom Katalysator abfiltriert und in Wasser gegossen. Es fiel ein flockiger, weißer Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 163° schmolz. Lange, farblose Nadeln. Die Mischprobe mit Tetraphenyl-cyclo-pentenon (III) vom gleichen Schmelzpunkt zeigte eine Depression von 23°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure war grünlichgelb mit grüner Fluorescenz. Ausbeute: 0,4 g.

5,040 mg Subst.: 16,625 mg CO_2, 2,560 mg H_2O. [3])

$C_{29}H_{22}O$ (Mol.-Gew. 386)	Ber. C 90,11	H 5,74
	Gef. „ 89,96	„ 5,68

[1]) K. Ziegler u. B. Schnell, Ann. Chem. **445**, 266 (1925).
[2]) J. Herzig u. F. Faltis, Ann. Chem. **431**, 48 (1922).
[3]) Analyse von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin.

Reduktion des Tetraphenyl-3-oxy-cyclo-pentenons (I) mit 4% Platinmohr

5 g Tetraphenyl-3-oxy-Δ-4,5-cyclo-pentenon (I) vom Schmelzpunkt 210° wurden, fein pulverisiert, mit 0,2 g Platinmohr und 50 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Eisessig 20 Stunden lang unter Einleiten von Wasserstoff zum Sieden erhitzt. Das Reduktionsprodukt schmilzt, aus Benzol–Alkoholgemisch umkrystallisiert, bei 228—229°.[1]) Teilweise sehr schön ausgebildete, rechteckige Prismen. In konz. H_2SO_4 nur langsam löslich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Beim Anblasen mit Bromdampf färbt sich der Körper schön rot. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigsäureanhydrid. Ausbeute: 2,2 g.

0,1163 g Subst.: 0,3859 g CO_2, 0,0594 g H_2O.[2])

$C_{58}H_{44}O_2$ (Mol.-Gew. 772)	Ber. C 90,12	H 5,74
$C_{58}H_{42}O_2$ („ 770)	„ „ 90,4	„ 5,5
	Gef. „ 90,49	„ 5,72

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann-Landsberger

0,2638 g Subst. gaben in

		Mol.-Gew.
17,19 g Benzol	eine Siedepunkts-Erhöhung von 0,054°:	730,6
16,33 g „	„ „ „ „ 0,053°:	783,3
15,47 g „	„ „ „ „ 0,053°:	826,8
14,61 g „	„ „ „ „ 0,057°:	814,1
13,75 g „	„ „ „ „ 0,064°:	770,4
12,60 g „	„ „ „ „ 0,067°:	803,1
11,45 g „	„ „ „ „ 0,081°:	731,0
	Gef. Mittel:	779,9

Gegen Kaliumpermanganat ist die Substanz ziemlich beständig. Mit Brom reagiert sie unter HBr-Entwicklung (das entstehende Produkt ist noch nicht untersucht). Keine Reaktion tritt ein mit m-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, mit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung.

---

[1]) Bei einem Reduktionsversuch mit 10% Platinmohr entstanden außerdem noch geringe Mengen der beiden bei 162° schmelzenden Isomeren (Formeln III und VIII).

[2]) Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Wisfeld, Bonn.

Zn-Staubdestillation des Reduktionsproduktes vom Schmp. 228°

0,5 g des Körpers wurden, mit 10 g Zn-Staub gut gemischt, der Destillation unterworfen. Es gingen 0,45 g eines braunen, bald erstarrenden Öls über. Aus Benzol–Alkoholgemisch umkrystallisiert, schmolz das Produkt bei 160°. Ausbeute: 0,2 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 162°. Die Mischprobe mit dem aus Tetraphenylcyclo-pentenolon (I), Pd-$BaSO_4$-Katalysator und Wasserstoff erhaltenen Körper (VIII) vom Schmp. 163° zeigte keine Depression. Die Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure sind gleich: grünlichgelb mit grüner Fluorescenz.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule München

Über Verbindungen aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin sowie aus analogen und verwandten Substanzen

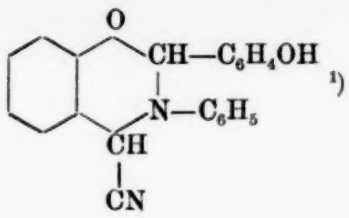
Von **G. Rohde**

Nach Versuchen von Schülern und eigenen Beobachtungen

(Eingegangen am 4. September 1933)

Durch Einwirkung einer wäßrigen Cyankaliumlösung auf eine alkoholische Lösung von Salicylidenanilin hat O. Schwab[1]) eine gelbe, bei 155° schmelzende Verbindung erhalten, die er folgendermaßen formuliert:

$$C_6H_4(OH).CH.NHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad



[1])

Durch Einwirkung von Benzaldehyd[2]) auf Hydrocyansalicylidenanilin, sowie ausgehend von den drei Salicylidentoluidinen[3]) konnten auch Analoge der Schwabschen Verbindung dargestellt werden. Mit der Zeit wurde aber immer störender empfunden, daß die Metoxazinformel der Farbigkeit aller dieser Verbindungen keine Rechnung trägt. Dazu kam, daß E. Weiß[4]) fand, daß sich nicht die Nitrile selbst, sondern isomere, aus den Nitrilen bei der Reaktion erst entstehende Verbindungen mit Salicyl- und Benzaldehyd kondensieren. Die Metoxazinformel mußte also fallen gelassen werden.

Das Isomere des Nitrils aus Salicylidenanilin wurde interessanterweise zuerst nach der Vorschrift erhalten, die Schwab für seine Verbindung gibt (pro Mol. Salicylidenanilin etwas mehr wie 1 Mol. Cyankalium).[5]) Die Schwabsche Verbindung entstand dagegen, als die Menge des Cyankaliums auf $^1/_2$ Mol. vermindert wurde.[6]) Hiernach läßt sich die reichliche Bildung der Verbindung bei den eigenen Versuchen Schwabs kaum anders erklären, als daß er ein sehr minderwertiges Cyankalium benutzte und die Lösung des Salicylidenanilins in Alkohol noch heiß mit der Lösung des Cyankaliums versetzt hat. Salicylidenanilin wird nämlich in dem von Schwab vorgeschriebenen 3fachen Gewicht Alkohol nur unter Erhitzen gelöst. Daß die Bildung der Schwabschen Verbindung durch Erhitzen begünstigt wird, geht daraus hervor, daß etwa 21% der Theorie entstanden, als ein nach Schwab gemischter Ansatz 1 Stunde im Wasserbade auf 60° erwärmt wurde. Dabei

---

[1]) Ber. 43, 2279 (1910). [2]) Ber. 43, 2280 (1910).

[3]) L. Ehrengut, Über Metoxazine aus den drei Toluidinen. Diss. München, Techn. Hochschule 1911.

[4]) E. Weiß, Über Umwandlungsprodukte der Hydrocyansalicylidentoluidine, die letzteren isomer sind. Diss. Techn. Hochschule München 1916.

[5]) Ber. 43, 2277 (1910). [6]) A. a. O.

ist bemerkenswert, daß die Verbindung unter dieser Bedingung sogleich frei von Isomerem erhalten wird. Dies wurde anfänglich der kombinierten Wirkung der erhöhten Temperatur und des Luftsauerstoffs zugeschrieben, weil das Isomere bei längerem Stehen seiner Lösungen an der Luft einem Oxydationsprozeß verfällt. Sehr wesentlich wirkt aber bei der Zerstörung des Isomeren auch das Ätzkali mit, das durch Hydrolyse des Cyankaliums entsteht. Auch in einer Wasserstoffatmosphäre wird nämlich das Isomere zersetzt, wenn man eine alkoholische Lösung, die pro Mol. des Isomeren etwas über 1 Mol. Ätzkali enthält, etwa 20 Min. zum Sieden erhitzt. Andererseits werden, wenn man das Ätzkali fortläßt und unter Luftabschluß arbeitet, selbst bei 1stündigem Erhitzen mehr wie 50% des angewandten Isomeren zurückgewonnen.

Außer aus Salicylidenanilin und Cyankalium bzw. aus äquimolekularen Mengen von Salicylaldehyd, Anilin und Cyankalium läßt sich das Isomere auch aus dem Hydrocyansalicylidenanilin selbst erhalten. Statt Cyankalium, Kaliumcarbonat oder Natriumäthylat[1]) lassen sich dabei auch Kali- oder Natronlauge, Sodalösung sowie Piperidin verwenden. Die besten Ausbeuten werden mit Cyankalium erhalten, auch gewinnt man damit das Isomere sehr hell (strohgelb). Schmp. bis 146—147°, unter lebhaftem Aufsteigen der tiefbraunen Schmelze. Versuche, das Isomere durch Umkrystallisieren unter CO_2-Schutz farblos zu erhalten, bewirkten nur eine Entfärbung bis zu einem lichten Crème. Auch hier Schmelzpunkt nicht über 147—148°. An der Luft färben sich solche Präparate, solange sie noch vom Lösungsmittel benetzt sind, bräunlich, und zwar um so rascher und intensiver, je mehr das Isomere in dem betreffenden Lösungsmittel löslich ist.

Kontrollanalysen, für die der Berichterstatter besonders Herrn Dr. Unterzaucher und Frl. Dr. Jordan zu Dank verpflichtet ist, bestätigten die früheren Ergebnisse:

5,314, 5,090 mg Subst.: 14,585, 13,950 mg CO_2, 2,620, 2,535 mg H_2O. — 3,332 mg Subst: 0,374 ccm N (19°, 717 mm). [2])

$C_{14}H_{12}N_2O$	Ber. C 75,00	H 5,35	N 12,50
	Gef. „ 74,84, 74,74	„ 5,52, 5,57	„ 12,38

[1]) Ber. 43, 2284 (1910).

[2]) Die N-Bestimmung hat Laborant Rescheisen ausgeführt.

Schüttelt man eine ätherische Lösung des Isomeren mit etwa $^1/_3$ ihres Volumens konz. Salzsäure, so färbt sich die Salzsäure intensiv grün, blaßt dann allmählich zu hell weingelb ab und scheidet bei längerem Stehen das zum Hydrocyansalicylidenanilin gehörige Amid in Form des salzsauren Salzes aus.

Im Gegensatz zum Nitril ist im Isomeren keine Hydroxylgruppe mehr vorhanden.[1]) Seine Bildung muß sich also unter Inanspruchnahme der Hydroxylgruppe des Nitrils vollziehen. Das gleiche folgt daraus, daß das Nitril des Salicylidenanilins, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe substituiert ist und ebenso auch das Nitril aus Benzylidenanilin einer entsprechenden Umlagerung unfähig sind.[2]) Da ferner auch mit dem Nitril aus p-Oxybenzylidenanilin eine Isomerisierung nicht gelingt[3]), so erfordert dieser Prozeß ein o-ständiges Hydroxyl.

Durch Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird das Isomere zu dem Azomethin:

$$C_6H_4(OH).C(CN)=NC_6H_5$$

oxydiert.[4]) Mit Salzsäure gibt es das zum Nitril gehörige Säureamid.[5]) Während aber das Nitril und ebenso die Nitrile aus den drei Toluidinen zur Verseifung konz. Salzsäure erfordern, lassen sich die Isomeren mit großer Leichtigkeit schon durch 20prozent. Salzsäure in die Säureamide überführen[6]), so daß in ihnen eine diese Umwandlung besonders begünstigende Atomgruppierung vorhanden sein muß. Dieselbe Atomgruppierung veranlaßt auch die oben erwähnte den Nitrilen fehlende Empfindlichkeit der in Lösung befindlichen Isomeren gegen den Luftsauerstoff, wobei dieselben zu etwa 50% verharzen und zu etwa ebensoviel Prozenten in gelbe, schön krystallisierende Substanzen übergehen[7]), die kaum etwas anders

---

[1]) Weiß, Diss. S. 40.

[2]) Ber. 43, 2284 (1910); Weiß, Diss. S. 10 u. 11.

[3]) G. Clauß, Über die Isomeren der Hydrocyansalicylidenarylamine nebst Beiträgen zur Konstitutionsbeurteilung der daraus entstehenden Metoxazine. Diss. München, Techn. Hochschule 1923, S. 13.

[4]) Clauß, Diss. S. 14ff.

[5]) Ber. 43, 2284 (1910).

[6]) Weiß, Diss. S. 21, 27, 32 u. 39.

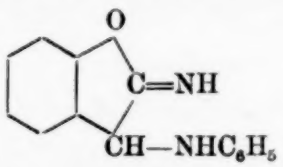
[7]) Weiß, Diss. S. 37 u. 38.

sein können, als die ungesättigten Säureamide von der Konstitution:

$$C_6H_4(OH).C(CONH_2)=NAr.$$ [1])

(Näheres später.) Daß früher im Verhalten zu Salicyl- und Benzaldehyd kein Unterschied zwischen Hydrocyansalicylidenanilin und dessen Isomerem beobachtet wurde, lag daran, daß die Reaktion in beiden Fällen in Gegenwart von Ätzkali durchgeführt wurde.[2]) Läßt man das Alkali fort, so tritt der Unterschied deutlich hervor. Die Nitrile spalten dann beim Erwärmen in der Hauptsache nur Blausäure ab, während die Isomeren sich mit den Aldehyden zu der Schwabschen Verbindung bzw. deren Analogen kondensieren.[3])

Aus dem Versagen der Isomerisierung bei besetztem Hydroxylwasserstoff (vgl. oben) wurde schon seinerzeit geschlossen, daß das Isomere die Konstitution:



haben könne.[4]) Daneben wurde auch eine eventuelle chinoide Struktur in Betracht gezogen. Während sich letzteres aber erübrigt, seitdem Clauß[5]) festgestellt hat, daß das Nitril aus p-Oxybenzylidenanilin einer Isomerisierung unfähig ist, hat die Feststellung der leichten Verseifbarkeit der Isomeren, die 1. Auffassung derartig gestützt, daß sie kaum mehr bezweifelbar ist. Daran kann auch nicht ändern, daß es bisher nicht gelungen ist, die Entstehung der als ungesättigte Säureamide angesprochenen Verbindungen aus den Isomeren zu deuten. Es darf vielmehr erwartet werden, daß neue Untersuchungen die hier bestehenden Schwierigkeiten beheben werden.

Die „ungesättigten Säureamide“ wurden zuerst erhalten, als Lösungen der Isomeren in Äther längere Zeit an der Luft

---

[1]) Clauß, Diss. S. 27 ff. [2]) Ber. 43, 2284 (1910).

[3]) Weiß, Diss. S. 22, 28, 35 u. 38.

[4]) G. Schärtel, Über einige Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin. Diss., München, Techn. Hochschule 1910, S. 48.

[5]) Diss. S. 11 u. ff.

stehen geblieben waren.[1]) Man nahm daher anfänglich an, daß ihre Bildung eine Wirkung der beim Stehenlassen von feuchtem Äther an der Luft entstehenden Peroxyde sei.[2]) Am Isomeren des Nitrils aus Salicylidenanilin wurde dann aber festgestellt, daß die gleiche Oxydation auch in andern Lösungsmitteln wie Methylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol statthat, wenn man seine Lösungen an der Luft stehen läßt oder besser Luft durch sie saugt. Eingeleitet wird also der Prozeß durch den Luftsauerstoff. Auf die angenommene Konstitution weisen außer der empirischen Zusammensetzung und Molekulargröße besonders die Spaltung der typischen Verbindung in Anilin, Ammoniak und o-Oxybenzoylameisensäure[3]), sowie auch ihr Phenolcharakter[4]) und ihre gelbe Farbe hin, und keineswegs spricht die Tatsache, daß sie weder durch Verseifung des Azomethins:

$$C_6H_4(OH).C(CN)=NC_6H_5,$$

noch durch Oxydation des Amids:

$$C_6H_4(OH).CH(CONH_2).NHC_6H_5$$

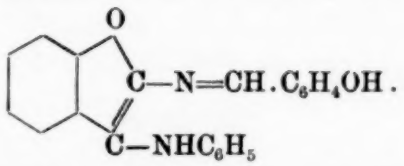
mittelst Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhalten wurde[5]), gegen die angenommene Konstitution. Im Gegenteil kann besonders die bei der Verseifung des ungesättigten Nitrils mit konz. Salzsäure erfolgende Spaltung in Anilin, Ammoniak und o-Oxybenzoylameisenaäure[6]) bei der Labilität der Azomethingruppe gegen Säuren als sehr naheliegend bezeichnet werden. Die Konstitution der „ungesättigte Amide" ist also stark gestützt. Warum aber bleibt bei der Oxydation der Isomeren unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs der Prozeß nicht wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung beim ungesättigten Nitril stehen? Etwa weil die Isomeren dabei in der Aminoform reagieren und der Sauerstoff an der Aminogruppe oder an der gebildeten Doppelbindung angreift? Dies ist eine der oben betonten Schwierigkeiten. Eine zweite und anscheinend noch größere Schwierigkeit bildet die im Zusammenhange mit Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Isomere des Hydrocyansalicylidenani-

---

[1]) Weiß, Diss. S. 37.
[2]) Clauß, Diss. S. 30.
[3]) Clauß, Diss. S. 32 u. ff.
[4]) A. a. O., S. 31.
[5]) Clauß, Diss. S. 36.
[6]) Clauß, Diss. S. 17ff.

lins gemachte Beobachtung, daß das „ungesättigte Säureamid“ auch entsteht, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur unter CO_2-Schutz bereitete Lösung des Isomeren in Benzol mit einer etwa 20 prozent. Lösung von Natriumcarbonat schüttelt, und zwar auch dann, wenn dieselbe mit ausgekochtem und mit CO_2 gesättigtem Wasser bereitet ist. Die Annahme, daß dies durch eine dem Isomeren beigemischte Verunreinigung veranlaßt werde, fand keine Stütze. Das verwendete Präparat war vielmehr einheitlich krystallisiert und ebenso sprachen die Ergebnisse bei der fraktionierten Fällung einer unter CO_2-Schutz hergestellten benzolischen Lösung durch Petroläther, sowie bei einer partiellen Lösung in Benzol gegen das Vorliegen eines Gemisches.

Für die Schwabsche Verbindung ergibt sich aus der für das Isomere abgeleiteten Konstitution unter Berücksichtigung ihrer Farbigkeit die Konstitutionsformel:



Sie macht ohne weiteres die Spaltung der Schwabschen Verbindung in Salicylaldehyd und das Säureamid des Hydrocyansalicylidenanilins verständlich; ebenso, daß sich o-Oxybenzylanilin mit Salicyl- oder Benzaldehyd nicht kondensieren läßt[1]) und eine intakte Cyangruppe in der Schwabschen Verbindung nicht mehr nachgewiesen werden kann.[2]) Die Hydroxylgruppe im Rest des mit dem Isomeren kondensierten Salicylaldehydmoleküls ist dadurch festgestellt, daß eine aus der Schwabschen Verbindung dargestellte Benzolsulfoverbindung[3]), sich identisch erwies mit einer Verbindung, die durch Kondensation des Isomeren mit dem Benzolsulfosäureester des Salicylaldehyds erhalten worden ist. Nicht gelungen ist es dagegen durch Einführung einer 2. Benzoyl- oder Benzolsulfogruppe, oder durch Einführung einer Nitrosogruppe den freien Iminowasserstoff des Anilinrestes in der obigen Strukturformel der Schwabschen Verbindung nachzuweisen.

[1]) Schärtel, Diss. S. 35.
[2]) A. a. O., S. 36.
[3]) A. a. O., S. 39.

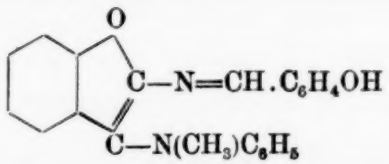
Hier bot sich nun eine Verbindung dar, die Schärtel[1]) erhalten hat, als er versuchte, durch Erhitzen von Salicylaldehydcyanhydrin mit Monomethylanilin das Nitril:

$$C_6H_4(OH).CH(CN).N(CH_3)C_6H_5$$

darzustellen. Die betreffende Verbindung hat die Zusammensetzung: $C_{22}H_{18}N_2O_2$ und krystallisiert aus Alkohol in hell ziegelroten Nadeln, die nach Schärtel bei 163° schmelzen. Wie K. Bauer[2]) gefunden hat, wird sie in sehr viel besserer Ausbeute erhalten, wenn man entsprechend ihrer Zusammensetzung 2 Mol. Salicylaldehyd zur Anwendung bringt. Wegen ihrer Bildungsweise, Zusammensetzung und Farbigkeit und weil sie durch konz. Salzsäure in Salizylaldehyd und das Säureamid:

$$C_6H_4(OH).CH(CONH_2).N(CH_3)C_6H_5$$

gespalten wird, hat ihr Bauer die Konstitution:



zuerteilt. Hiernach wäre die Substanz im Anilinrest methylierte Schwabsche Verbindung. Da aber letztere zur Zeit der Bauerschen Versuche nach als Metoxazinderivat galt, so wurde damals diese eventuelle Zusammengehörigkeit nicht in Betracht gezogen. Bei aller Ähnlichkeit beider Substanzen — auch der Typ der Absorptionsspektren ist derselbe — wurde ihre Zusammengehörigkeit aber doch wieder dadurch in Frage gestellt, daß die Verbindung von Schärtel ohne Zwischenbildung eines Nitrils und dessen Isomerem und ohne Mitwirkung eines Isomerisierungsmittels entsteht. Diese Unstimmigkeit schien eine Zeitlang dadurch behoben, als nach einer Beobachtung von Clauß[3]) auch Monomethylanilin befähigt erschien, Nitrile vom Typus des Hydrocyansalicylidenanilins zu isomerisieren. Es wurde daher angenommen, daß bei der Entstehung der Schärtelschen Verbindung, wo ja Monomethylanilin eine Kom-

[1]) A. a. O., S. 33.

[2]) Über Kondensationsprodukte aus Salicylaldehydcyanhydrin und sekundären Aminen. Diss., Techn. Hochschule München, 1912, S. 19.

[3]) Diss. S. 49.

ponente ist, Nitrilbildung, Isomerisierung und Kondensation mit Salicylaldehyd unmittelbar hintereinander folgen. Eine mehrfache Wiederholung des Versuches von Clauß hat aber ergeben, daß, wenn auch in den Gemischen, die nach längerem (etwa 2 stündigem) Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Hydrocyansalicylidenanilin mit Monomethylanilin als trüb orangefarbene bis bräunliche Niederschläge[1]) abgeschieden werden, Schwabsche Verbindung enthalten ist, deren Menge doch viel zu gering ist, als daß daraufhin die Bildung der Verbindung von Schärtel mit der Bildung der Verbindung von Schwab in Parallele gebracht werden könnte. Zudem entstehen kleine Mengen der Schwabschen Verbindung im Gemisch mit andern Substanzen schon dann, wenn man Hydrocyansalicylidenanilin einige Stunden in alkoholischer Lösung für sich allein erhitzt.

Bei dieser Sachlage wurde nunmehr versucht, die Zusammengehörigkeit beider Verbindungen auf dem Wege der Methylierung zu entscheiden. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Verhalten der Schärtelschen Verbindung gegen Jodmethyl geprüft. Die Versuche wurden in benzolischer Lösung unter Anwendung eines reichlichen Überschusses von Jodmethyl (3 Mol. und mehr) ausgeführt. Sowohl bei mehrtägiger Einwirkung bei Raumtemperatur wie auch bei 2 stündigem Erhitzen auf 100° im Druckrohr wurde die Verbindung fast vollständig intakt zurückerhalten. Bei der Methylierung der Verbindung von Schwab müßte also der Prozeß, wenn beide Verbindungen zusammengehören, bei der Schärtelschen Verbindung stehen bleiben. Die Versuche verliefen aber überhaupt anders. Soweit eine Veränderung eintrat, bestand sie sowohl beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei 100° im Druckrohr unter CO_2-Schutz in der Bildung eines braunen Firnisses, aus welchem in einigen Fällen sehr kleine Mengen

[1]) Bei Anwendung größerer Mengen von Monomethylanilin (10 Tropfen und mehr auf 1 g Nitril) tritt in diesen Gemischen als Hauptprodukt eine in flachen, orangefarbenen Nadeln krystallisierende Substanz auf, die nach ihrem zu 164—165° bestimmten Schmelzpunkt wahrscheinlich die Verbindung von Schärtel ist. Bei ihrer Bildung müßte dann eine Verdrängung des Anilinrestes im Nitril durch den Methylanilinrest stattfinden.

einer in gelblichen, glasglänzenden Täfelchen krystallisierenden Substanz isoliert werden konnten, die bei 182—182,5° schmolz, sich gegen Natronlauge indifferent verhielt und anscheinend jodfrei war. Auch bei Zusatz von Natriumcarbonat, teils in Wasser gelöst, teils (bei den Versuchen im Druckrohr) fest, verliefen dieselben nicht anders. Die Bildung von Schärtelscher Verbindung konnte in keinem Falle festgestellt werden. Diese Ergebnisse machen die Zusammengehörigkeit beider Verbindungen sehr zweifelhaft. Man hat also damit zu rechnen, daß wenigstens eine von ihnen anders konstituiert ist, als die bisher darüber bekannt gewordenen Tatsachen abzuleiten erlauben. Versuchsteil folgt.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. med. et phil. H. Fischer danke ich auch an dieser Stelle wärmstens für die mir seit Jahren in seinem Institut erwiesene Gastfreundschaft. G. R.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule München

Über Verbindungen aus Salicyliden- und Hydrocyansalicylidenanilin sowie aus analogen und verwandten Substanzen

II. Teil:

Versuche und Ergänzungen

Von G. Rohde

(Eingegangen am 5. Oktober 1933)

I. Darstellung der Schwabschen Verbindung aus Hydrocyansalicylidenanilin

Arbeitet man gemäß der früheren Vorschrift[1]) bei gewöhnlicher Temperatur, so sind im Rohprodukt sehr beträchtliche Mengen vom Isomeren des Hydrocyansalicylidenanilins, dem Vorprodukt der Schwabschen Verbindung, enthalten und man muß dann zur Entfernung desselben das Rohprodukt mehrmals mit Methyl- oder Äthylalkohol auskochen. Sofort frei von Isomerem erhält man die Schwabsche Verbindung, wenn man 1 Stunde auf Siedetemperatur erhitzt. Die Ausbeute selbst steigt dabei aber nur wenig an — von etwa 40% d. Th. auf 45%. Wesentlich größer wird sie, wenn man den schädlichen Einfluß, den der Luftsauerstoff und das Ätzkali nicht nur auf das Isomere (vgl. den theoretischen Teil), sondern auch auf die Schwabsche Verbindung ausüben, durch Arbeiten im CO_2-Strom und Ersatz des Ätzkalis durch Natriumcarbonat ausschaltet. Ein solcher Versuch ist der folgende:

1 g Nitril wurde in 10 ccm Methylalkohol gelöst und der (wohl infolge einer geringen Blausäureabspaltung) etwas gelblich gewordenen Lösung 0,55 g Salicylaldehyd + 2 ccm Methyl-

[1]) Ber. 43, 2279 (1910).

alkohol und 0,2 g entwässerte Soda in 2 ccm Wasser zugefügt. Ein Teil des Natriumcarbonates kam dabei wieder zur Abscheidung. Unter Durchleiten eines langsamen CO_2-Stromes wurde das Reaktionsgemisch nunmehr in einem auf 60—65° gehaltenen Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Es wurde hierbei wie sonst rasch gelbrot, nahm aber nicht die tieforangerote Farbe und etwas viscose Beschaffenheit an, die sich bei Weglassung des Kohlendioxyds schließlich einstellt. Die Abscheidung der Schwabschen Verbindung begann nach etwa 12 Min. Im ganzen wurde 1 Stunde erhitzt, sodann im CO_2-Strom erkalten gelassen und das abgeschiedene Krystallisat aufs Filter gebracht. Nach dem Auswaschen erst mit Methylalkohol, dann mit Wasser war es schön goldgelb und schon als Rohprodukt rein. Menge: 0,9 g = 61,6% d. Th. Ein zweiter unter gleichen Bedingungen ausgeführter Versuch ergab 64 3%.

Das Umkrystallisieren der Schwabschen Verbindung erfolgt bequemer als aus Methyl- oder Äthylalkohol, von denen sie auch in der Siedehitze nur schwer gelöst wird, indem man sie unter Erwärmen in etwas überschüssigem Essigester, Aceton, Chloroform oder Pyridin löst und diese Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volumen Methylalkohol versetzt. So wird sie in derben, leuchtend goldgelben Nadeln oder Spießen erhalten. Eine Kontrollanalyse, die ich Herrn Dr. Unterzaucher und Fräulein Dr. Jordan verdanke, ergab folgende Zahlen:

5,475 mg Subst.: 15,4 mg CO_2, 2,420 mg H_2O. — 3,540 mg Subst.: 0,284 ccm N (17°, 712 mm).

$C_{21}H_{16}N_2O_2$	Ber. C 76,83	H 4,88	N 8,54
	Gef. „ 76,94	„ 4,95	„ 8,85

Beim Unterschichten einer ätherischen Lösung mit konz. Salzsäure entsteht an der Grenzfläche ein roter Ring und beim Schütteln eine rasch verschwindende Rotfärbung, die sich öfters hervorrufen läßt. Anfangs wird die Salzsäure nach der Rotfärbung fast farblos mit grünlichem Ton, später intensiv dunkelgrün. Der weitere Verlauf ist wie beim Isomeren.

Die erwähnte Empfindlichkeit der Schwabschen Verbindung gegen den Luftsauerstoff ergibt sich daraus, daß sie nach mehrstündigem Kochen in methylalkoholischer Lösung unter Luftzutritt größtenteils zerstört ist, während sie bei gleich langem Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre fast voll-

ständig wieder zurückgewonnen wird. Auch schon mehrtägiges Stehenlassen ihrer Lösungen an der Luft wirkt schädigend auf sie ein. Beim Abdestillieren oder Verdunsten kommen dann braune sirupöse Massen zur Abscheidung, aus denen sich nur noch Bruchteile der unzersetzten Verbindung isolieren lassen. Ihre Empfindlichkeit gegen Alkali zeigt sich darin, daß sie beim Erhitzen in alkoholisch-alkalischer Lösung auch in einer Wasserstoffatmosphäre allmählich zerstört wird. Beispielsweise ließen sich von 1 g Substanz, die im Wasserstoffstrom 1 Stunde mit einem Gemisch aus 15 ccm Methylalkohol und 0,5 g Ätzkali in 2 ccm Wasser erhitzt wurden, nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom nur 0,18 durch CO_2 unverändert wieder ausfällen. Der Rest war in ein schwarzbraunes Harz verwandelt, das beim Eindunsten der Mutterlauge zurückblieb.

Bemerkenswert ist, daß auch Salicylidenanilin unter dem Einfluß von Alkali bzw. Natriumcarbonat mit Hydrocyansalicylidenanilin reagiert. Daß dabei keine vorherige Spaltung in Salicylaldehyd und Anilin vorauszugehen braucht, lehrt die Bildung der Schwabschen Verbindung aus dem Isomeren und Salicylidenanilin, bei welcher ein das letztere spaltendes Agens fehlt (vgl. später), sowie die Feststellung, daß, gleichviel ob man die Einwirkung von Salicylidenanilin bei gewöhnlicher Temperatur, unter Erhitzen, oder unter Erhitzen und CO_2-Schutz vor sich gehen läßt, die Ausbeute durchweg etwas höher ist als bei Anwendung von Salicylaldehyd. Bei einem unter Erhitzen und CO_2-Schutz durchgeführten Versuch (Temperatur des Wasserbades 60—63°) wurden ausgehend von 1 g Nitril und der äquivalenten Menge Salicylidenanilin 1,1 g = 75,3 % d. Th. an reiner Schwabscher Verbindung erhalten. Auf dem gleichen Wege entsteht dieselbe auch offenbar, wenn man Cyankalium auf Salicylidenanilin im Verhältnis von $^1/_2$:1 Mol. einwirken läßt.[1])

II. Darstellung der Schwabschen Verbindung aus Salicylaldehyd, Anilin und Cyankalium

Zur Gewinnung einer von Isomerem freien Substanz ist es auch hier nötig, die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchzuführen. So wurden bei einem ohne Erwärmen in

[1]) Vgl. Ber. 43, 2277 (1910).

24stündiger Reaktionsdauer durchgeführten Versuch aus 5 g Salicylaldehyd, 1,9 g Anilin und 1,27 g (statt richtig 1,33 g) Cyankalium — die beiden erstgenannten in zusammen 20 ccm Methylalkohol, das Cyankalium in 3 ccm Wasser gelöst — zwar 4 g Rohprodukt erhalten (Schmp. 132—136°), die Menge der beim Auskochen dieses Gemisches mit Methylalkohol hinterbliebenen Schwabschen Verbindung ging aber, bis ein Schmelzpunkt von 155—156° erreicht war, auf 1,1 g = 27% des Rohproduktes oder 16% d. Th. zurück. Demgegenüber ergab ein gleicher Ansatz, bei dem nach der Mischung $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt worden war, sofort 3 g = 44,6% d. Th. an reiner Schwabscher Verbindung. Die höchsten Ausbeuten wurden wiederum in einer CO_2-Atmosphäre erreicht. Eine Wasserbadtemperatur von 60° genügt in diesem Falle nicht, um eine von Isomerem sogleich freie Schwabsche Verbindung zu erhalten. Erhitzt man aber 1 Stunde bis zum Sieden, so wird das Isomere ausgeschaltet. Aus 2 g Salicylaldehyd, 0,8 g Anilin und 0,57 g Cyankalium, erstere zusammen in 18 ccm Äthylalkohol, das Cyankalium in 3 ccm Wasser gelöst, wurden unter dieser Bedingung 1,66 g = 61,7% d. Th. an sofort reiner Schwabscher Verbindung erhalten. Schmp. 155—156° mit Sinterung von 153° ab. Ein gleicher Ansatz mit Methylalkohol, bei welchem aber, um eine möglichst ausgiebige Bildung von Isomerem zu erzielen, das Gemisch vor dem Erhitzen 4 Stdn. unter CO_2-Schutz in Eiswasser gestanden hatte, ergab 1,78 g = 66,2%. Erheblich ungünstiger wurde die Ausbeute, als unter sonst gleichen Bedingungen, aber im Wasserstoffstrom gearbeitet wurde. Sie sank hierbei auf 1,2 g = 44,6%. Schuld hieran ist offenbar das aus dem Cyankalium durch Hydrolyse entstehende Ätzkali, das dann nicht unschädlich gemacht wird, und wie erwähnt wurde, sowohl auf das Isomere, wie auf die Schwabsche Verbindung zersetzend einwirkt.

III. Darstellung des Isomeren aus Salicylidenanilin und Cyankalium

Versucht man gemäß den Angaben von Schwab[1]) Salicylidenanilin in dem 3fachen Gewicht Äthylalkohol zu lösen,

[1]) Ber. **34**, 840 (1901).

so findet man, daß dies nur unter Erwärmen möglich ist, und daß sich beim Abkühlen der größte Teil des Salicylidenanilins wieder ausscheidet. Für den weiteren Prozeß ist dies aber ohne Belang. Denn wenn man zu einer in der angegebenen Weise erhaltenen Suspension pro Gramm Salicylidenanilin 0,4 g Cyankalium in 1 ccm Wasser zufügt, so geht beim Umschwenken das Salicylidenanilin binnen wenigen Minuten wieder in Lösung. Bei dem nachstehenden Versuch wurde statt Äthylalkohol Methylalkohol angewendet, bei welchem die Verhältnisse ganz entsprechende sind. Nachdem auf Zugabe der Cyankaliumlösung das ausgeschiedene Salicylidenanilin wieder in Lösung gegangen war, wurde die Luft im Reaktionsgefäß durch CO_2 verdrängt und der Ansatz gut verkorkt stehen gelassen. Schon etwa 5 Min. nach erfolgter Lösung begann die Abscheidung des Isomeren in Form gelber Nädelchen und nahm beim Kühlen mit Eiswasser so rasch zu, daß das Ganze zu einem Krystallbrei gestand. Nach 1 Stunde wurde das Krystallisat abgesaugt, zunächst mit immer verdünnterem Methylalkohol und hierauf mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Nach weiterem Trocknen über Schwefelsäure waren es 0,7 g. Schmelzen von 136° ab mit Aufsteigen bei 144°. Aus der mit den Waschflüssigkeiten vereinigten Mutterlauge schieden sich beim Stehenlassen über Nacht unter CO_2-Schutz noch weitere 0,25 g ab. Die Gesamtausbeute beträgt hiernach 0,95 g = 84% d. Th. Schmelzpunkt der zweiten Portion 142—143° mit Aufsteigen von 146° ab.

Geht man bei der Darstellung statt vom Salicylidenanilin selbst von dessen Komponenten aus, so empfiehlt es sich, um eine Beimengung von Schwabscher Verbindung zu vermeiden, die Menge des Cyankaliums zu vermehren. Die Abscheidung des Isomeren erfolgt hier langsamer. Einschließlich der wiederholt aus der Mutterlauge zur Abscheidung kommenden Mengen steigt die Ausbeute bis zu 80% an.

IV. Umlagerung des Hydrocyansalicylidenanilins in sein Isomeres durch Cyankalium unter CO_2-Schutz

9,35 g frisch dargestelltes Nitril wurden in 125 ccm Methylalkohol gelöst und die schwach gelbstichige Lösung nach Abkühlung auf etwa 3° mit einer ebenso stark gekühlten Lö-

sung von 5,4 g Cyankalium (2 Mol.) in 20 ccm Wasser versetzt. Dabei stieg die Temperatur auf 9°. Unter Eiskühlung und CO_2-Schutz blieb nun das Gemisch stehen. Die ersten Krystalle des Isomeren begannen sich aus der vorher trüb gewordenen Lösung nach etwa 35 Min. auszuscheiden. Sie waren nahezu farblos. Nach 4stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und wie beim Versuch unter III. weiter behandelt. Exsiccatortrocken waren es 6,2 g = 66,3 % d. Th. Farbe hell strohgelb. Schmp. 143° mit Aufsteigen der dunkelbraunen Schmelze von 147° an. Aus der mit den Waschflüssigkeiten verdünnten Mutterlauge fielen über Nacht unter CO_2-Schutz nochmals 1,17 g und aus der zweiten Mutterlauge bei gleicher Behandlung weitere 1,27 g aus, die aber beim Trocknen über Schwefelsäure auf zusammen 2,44 g zurückgingen. Die Gesamtausbeute betrug hiernach 8,65 g = 92,5 % d. Th. Die zweite Krystallisation war etwas braun gefärbt, weniger die dritte. Schmelzpunkt beider 136—137° mit darauffolgendem Aufsteigen.

Bei einem anderen, zunächst unter Wasserstoffschutz, dann nach Abscheidung der ersten Krystallisation unter CO_2-Schutz fortgesetzten Versuch betrugen ausgehend von 2,15 g Nitril die aufeinander folgenden exsiccatortrocknen Krystallisate 1,05 g, 0,66 g und 0,17 g, also insgesamt 1,88 g = 87 %. Die zugehörigen Schmelzpunkte waren hier: 146—147°, 147 bis 148°, 145—146°.

V. Oxydation des Isomeren aus Hydrocyansalicylidenanilin durch den Luftsauerstoff

Läßt man Lösungen des Isomeren in indifferenten organischen Lösungsmitteln an der Luft verdunsten, so hinterbleibt ein Rückstand, der z. T. aus der als ungesättigtes Säureamid:

$$C_6H_4(OH).C(CONH_2) = NC_6H_5$$

angesprochenen Verbindung, z. T. aus einem rotbraunen Harz besteht. Beide können leicht voneinander getrennt werden, da das „ungesättigte Säureamid“ in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme schwer löslich ist, während der harzige Bestandteil, dessen Bildung das Rotwerden der Lösungen an der Luft veranlaßt, schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur leicht gelöst wird. In einigen Fällen erfolgt schon beim Verdunsten der Lösungen eine weit reichende Scheidung in diese Bestandteile, indem sich das ungesättigte Säureamid zu einem großen Teil in Form hellgelber, lockerer, aus Nädelchen bestehender Krusten am Boden des Verdunstungsgefäßes abscheidet, während darüber befindliche dunkelbraunrote Zonen hauptsächlich aus dem Harz bestehen. Besonders ausgeprägt tritt eine solche Scheidung bei ätherischen und benzolischen Lösungen ein, bei andern wenig, oder gar nicht.

Sehr rasch und bequem wird das ungesättigte Säureamid erhalten, wenn man durch eine bei gewöhnlicher Temperatur annähernd gesättigte Lösung des Isomeren in Äther (z. B. 1 g in 60 ccm) einen Luftstrom bis zur völligen Verflüchtigung des Äthers saugt. Die Lösung wird hierbei rasch rötlich orange und beginnt nach etwa $^1/_4$ Stunde das ungesättigte Amid als gelbes Krystallisat abzuscheiden. Zum Schluß mischt sich ihm das erwähnte rotbraune Harz bei. Durch kleine Mengen Äther wird es wieder in Lösung gebracht und der Rückstand auf dem Filter so lange mit Äther ausgewaschen, bis dieser hellgelb abläuft. Aus 1 g des Isomeren erhält man so durchschnittlich 0,5 g Rohamid, das meist schon einen Schmelzpunkt von 172—173° hat. Durch Umkrystallisieren aus Aceton, von welchem 20 ccm etwa 1 g zu lösen vermögen, erhält man es rein in hellgelben, zu Drusen vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei normalem Erhitzen bei 175—176°, bei rascherem Erhitzen wesentlich höher, bis 180° und darüber. Beim Schmelzen wird es dunkel und entwickelt einige Gasbläschen. Mit in der angegebenen Weise dargestellten Präparaten hatte Herr Dr. Hartmann die Freundlichkeit, die noch fehlende Molekulargröße der Verbindung zu bestimmen. Zur Anwendung kam dabei die ebullioskopische Halbmikromethode mit dem Apparat von F. Sucharda und B. Bobranski.[1]) Als Lösungsmittel diente Aceton aus der Bisulfitverbindung. K = 17,2.

I. 43,305 mg in 3,55 g Aceton . . . . . $\Delta = 0{,}097°$
43,305 u. 38,320 mg in 3,55 g Aceton . . $\Delta = 0{,}172°$
II. 32,8 mg in 3,80 g Aceton . . . . . $\Delta = 0{,}072°$
III. 38,7 mg in 3,89 g Aceton . . . . . $\Delta = 0{,}078°$

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ Ber. Mol.-Gew. 240 Gef. Mol.-Gew. 216, 230, 206, 220.

[1]) Chem. Ztg. 51, 568 (1927).

VI. Kondensation des Isomeren mit Salicyl- und Benzaldehyd

In geringem Grade verlaufen diese Kondensationen zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch hier tritt aber, wie beim Nitril, eine wesentliche Begünstigung der Reaktion ein, wenn man erhitzt. So ergab ein Versuch mit 0,5 g Isomerem und 0,31 g Salicylaldehyd, beide zusammen in 26 ccm Methylalkohol gelöst, bei 48stündigem Stehen in verkorktem Gefäß nur 0,08 = 11 % d. Th. an Schwabscher Verbindung, während Weiß (Diss., S. 38) bei mehrstündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 0,7 g Isomerem und der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd 39,6 % d. Th. erhalten hatte.

Im CO_2-Strom wird die Ausbeute noch weiter verbessert. Eine unter CO_2-Schutz bereitete Lösung von 1 g Isomeren und 0,55 g Salicylaldehyd in 46 ccm Alkohol ergab bei 1stündigem Erhitzen auf 60° einschließlich 0,04 g noch aus der Mutterlauge abgeschiedener Substanz 0,94 g = 64,4 % d. Th. an reiner Schwabscher Verbindung; ferner ein Versuch mit Benzaldehyd, ausgehend von 1,7 g Isomerem bei 55 Min. langem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad und darauf folgendem Stehen über Nacht, eine Ausbeute von 52 %.

Der Schmelzpunkt des Benzylidenkondensationsproduktes wurde neuerdings zu 146—146,5° statt zu 138° bestimmt. Bei der Äther–Salzsäurereaktion ist hier die primäre Färbung ein Bordeauxrot und geht rasch vorüber. Ihr folgt ein tiefes Blaugrün, das in konz. Lösungen fast schwarz erscheint. Der weitere Verlauf ist wie bei der Schwabschen Verbindung.

Statt bei der Darstellung der Schwabschen Verbindung und des Benzylidenanalogen in alkoholischer Lösung zu arbeiten, kann man die Komponenten auch miteinander verschmelzen. Mit Salicylaldehyd wurden so bei 1stündigem Erhitzen in einem 83° heißen Wasserbade 71 % d. Th. an Schwabscher Verbindung erhalten, mit Benzaldehyd bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 83° 68,3 % des Benzylidenanologen. Beide Versuche waren ohne CO_2-Schutz ausgeführt worden.

VII. Kondensation des Isomeren mit Salicylidenanilin

Entsprechend den Ergebnissen bei der Einwirkung von Salicylidenanilin auf Hydrocyansalicylidenanilin in Gegenwart von Ätzkali (vgl. Abschn. I) erfolgt auch diese, keine Mitwirkung

von Ätzkali erfordernde Kondensation leichter wie die mit Salicylaldehyd. Statt 11% bei einem mit letzterem bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Versuch, wurden bei einem ganz gleichen Ansatz mit Salicylidenanilin und ebenfalls 48-stündiger Reaktionsdauer 27,5% d. Th. erhalten. Ebenso erhöhte sich die Ausbeute gegenüber dem von Weiß (vgl. Kapitel VI) mit Salicylaldehyd unter Erhitzen ausgeführten Versuch mit Salicylidenanilin von 39,6% auf 54,8%. Kondensationsversuche unter CO_2-Schutz sind mit Salicylidenanilin und dem Isomeren nicht ausgeführt worden.

VIII. Kondensation des Isomeren mit dem Benzolsulfosäureester des Salicylaldehyds

Zur Darstellung zunächst des Aldehydesters wurden 1,2 g Salicylaldehyd in 6 ccm Pyridin gelöst und die Lösung portionsweise und unter Schütteln mit der $1^1/_2$fachen theoretischen Menge Benzolsulfochlorid (2,6 g) versetzt. Dabei trat leichte Erwärmung und gegen Ende Abscheidung von salzsaurem Pyridin ein. Nach 4stündigem Stehen wurde die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die sich dabei abscheidende halbfeste, bräunlichrosa gefärbte Masse wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen und hierauf anhaltend und wiederholt mit einer 40prozent. Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt. Nachdem die Ausschüttelung mehrmals mit Äther gewaschen worden war, wurde der Aldehydester durch Erhitzen der Bisulfitlösung mittels verdünnter Schwefelsäure frei gemacht. Seine Abscheidung erfolgte unter Auftreten einer milchigen Trübung, die sich im weiteren Verlaufe zu einem schwach gelblichen, am Boden sich ansammelnden Öl verdichtete. Beim Kühlen und Rühren erstarrte es zu einer weißen, krystallinischen, harten Masse. Der Schmelzpunkt der exsiccatortrocknen Substanz war 56—56,5°, während Georgescu[1]), der den Ester in Gegenwart von Alkali dargestellt hat, den Schmp. 55° fand.[2]) Ausbeute: 2 g = 77,5% d. Th.

[1]) Chem. Zentralbl. **1900**, I, 543.

[2]) Vgl. auch Chem. Zentralbl. **1905**, II, 727 D.R.P. der BASF.

Die Kondensation mit dem Isomeren wurde sowohl in methylalkoholischer Lösung wie unter Verschmelzen der Komponenten vorgenommen. Das letztere Verfahren ergab eine bei weitem bessere Ausbeute. 0,3 g Isomeres und 0,35 g Aldehydester wurden innig miteinander vermischt und im Wasserbade auf 80° erhitzt. Es entstand eine braune Schmelze, die allmählich dick und schwer rührbar wurde und schließlich ganz erstarrte. 40 Minuten nach Beginn wurde das Erhitzen unterbrochen und die Schmelze mit Methylalkohol erwärmt. Dabei gingen dunkle Anteile in Lösung, während das Übrige zu einem gelben Pulver zerfiel. Mit Methylalkohol ausgewaschen und auf Ton abgepreßt, schmolz dasselbe bei 164° und nach weiterem Trocknen im Exsiccator bei 165—166°. Vor dem Schmelzen trat Rötung ein. Ein Mischprodukt mit einem aus der Schwabschen Verbindung mittels Benzolsulfochlorid dargestellten Präparat schmolz bei 165°, letzteres allein bei 163°. Aus heißem Methylalkohol krystallisierte es genau wie das Präparat aus der Schwabschen Verbindung in feinen, haarförmigen, teilweise gekrümmten Nadeln. Ausbeute: 0,42 g = 67% d. Th. In Methyl- und Äthylalkohol sowie in Äther ist die Verbindung sehr schwer löslich, leicht in Benzol, Chloroform, Aceton und Pyridin. Wie die Schwabsche Verbindung wird auch ihr Benzolsulfosäureester in Lösung mit der Zeit zerstört. Eine aus Methylalkohol abgeschiedene Krystallisation war beispielsweise nach mehrtägigem Stehen wieder vollständig in Lösung gegangen. Bei der Äther–Salzsäurereaktion tritt keine Rotfärbung, sondern nur eine Verfärbung in Blaugrün ein. Der weitere Verlauf ist wie beim Isomeren.

IX. Zur Darstellung des p-Toluidinanologen der Schwabschen Verbindung aus Salicyliden-p-toluidin

Während Salicylidenanilin bei Anwendung von etwas mehr als 1 Mol. Cyankalium und bei gewöhnlicher Temperatur das Isomere gibt, entsteht aus Salicyliden-p-toluidin unter gleichen Bedingungen das Analoge der Schwabschen Verbindung. Diese Tatsache befremdet zunächst. Sie wird aber verständlich, wenn man beachtet, daß sich einerseits das Isomere des Hydrocyansalicyliden-p-toluidins wesentlich leichter mit Salicylaldehyd

kondensiert, als das entsprechende Isomere aus Anilin[1]), andererseits ein weit labileres Produkt ist[2]) und daher neben dem Toludinanalogen nicht zur Abscheidung kommt.

Bei Beginn der Reaktion ist, wenn man nach Ehrengut arbeitet (Diss. S. 16 u. ff.) das Salicyliden-p-toluidin nicht gelöst, sondern suspendiert. Erst auf Zugabe des Cyankaliums tritt allmählich Lösung ein, im Unterschiede zum Salicylidenanilin aber so langsam, daß nach 7—8 Stunden nach der Mischung und nachdem längst die Abscheidung des p-Methylanalogen begonnen hat, Reste davon unter dem Mikroskop zu finden sind. Zur Durchführung der Reaktion genügen 24 Stunden. Mehrtägiges Stehenlassen wirkt sogar ungünstig, weil sich dem Analogen dann ein roter, rein bei 298° schmelzender Körper beimischt, der ein Gegenstück des in Ber. 43, 2285 (1910) beschriebenen Körpers vom Schmp. 258° ist.

Die Ausbeute an rohem p-Toluidinanalogen betrug unter den angegebenen Bedingungen ausgehend von 1 g Salicyliden-p-toluidin 0,26 g = 32,1% d. Th., Schmp. 172—174°. Rascher und reiner erhält man das Analoge, wenn man bei Wasserbadtemperatur arbeitet. Schon 10-minutenlanges und darauf folgendes 1 stündiges Stehen genügen, um die Reaktion wenigstens im wesentlichen zu Ende kommen zu lassen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ausgehend von 2,5 g Salicyliden-p-toluidin 0,75 g = 37,1%. Schmp. 175,5—176° statt 177°. Die Substanz war also schon als Rohprodukt sehr rein.

X. Spaltung des p-Toluidinanalogen durch konz. Salzsäure

Schüttelt man entsprechend der Vorschrift für die Spaltung der Schwabschen Verbindung[3]) eine ätherische Lösung des p-Toluidinanalogen (1 g erfordern etwa 160 ccm Äther) mit dem 4fachen Gewicht des Analogen an konz. Salzsäure, so belegen sich die Wandungen alsbald mit einer dicken, mißfarbigen, graugrünen Emulsion, die sich aus der dunkelgrün gewordenen Salzsäure, dem sich aus derselben ausscheidenden salzsauren Säureamid und Ätherteilchen zusammensetzt. Gleich

[1]) Vgl. Weiß, Diss. S. 38.
[2]) Weiß, Diss. S. 13 u. 33.
[3]) Ber. 43, 2278 (1910).

zu Anfang beobachtet man ferner, daß dort, wo die Salzsäure oder Salzsäuredämpfe auf Wandstellen treffen, die kurz vorher von der Ätherlösung benetzt waren, rot- bis blauviolette Flecke entstehen, die aber sehr vergänglich sind und insbesondere beim Überspültwerden mit der ätherischen Lösung sogleich verschwinden. Letztere selbst, die vor der Zugabe der Salzsäure hellorangerot ist, wird weder rotviolett noch grün, sondern verfärbt sich nur etwas nach hellbraun. Die Spaltung ist beendet, wenn eine Probe der ätherischen Lösung durch frische konz. Salzsäure nicht mehr verändert wird. Sie ist dann braunrosa. Man gießt dann die ätherische Schicht ab und bringt die zurückgebliebene Emulsion mit einer Mischung aus 2 Vol. Äthyl- oder Methylalkohol und 1 Vol. konz. Salzsäure auf ein gehärtetes Filter. Da sich die Emulsion nur schwer von den Wandungen ablöst, so ist ein mehrfaches Abspülen unter Nachhilfe mit einem Spatel nötig. Zum Abspülen benutzt man am besten das Filtrat. Dieses ist tiefgrün. Das scharf abgesaugte salzsaure Säureamid wird so lange mit der Mischung aus Alkohol und Salzsäure ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit nahezu farblos abläuft. In der angegebenen Weise wurden aus 1 g des p-Toluidinanalogen zwischen 0,53 und 0,58 g salzsaures Säureamid in Form eines grünlich weißen, krystallinischen Pulvers erhalten. Nach der Vorschrift von Ehrengut (Diss. S. 23) umkrystallisiert, erhält man es in farblosen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln, die zu Büscheln und Drusen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt wurde bei sehr langsamem Erhitzen gemäß den Angaben von Ehrengut zu 189—190° gefunden. Bei rascherem Erhitzen steigt er aber bis auf 196 bis 197° an. Das Schmelzen erfolgt unter leichter Bräunung und Bläschenbildung und bisweilen auch geringem Aufsteigen.

Sehr vereinfachen läßt sich die Spaltung, indem man das p-Toluidinanaloge statt in ätherischer Lösung direkt in Substanz mit konz. Salzsäure behandelt. Man übergießt es, fein gepulvert, mit dem 10fachen Gewicht Salzsäure und rührt die Suspension, unter gleichzeitigem Zerdrücken noch vorhandener größerer Partikel, anhaltend durch. Binnen kurzem treten dann graue Krystallisationsstriche auf, und während die ursprüngliche Substanz allmählich verschwindet, kommt das salzsaure Säureamid als ein grauer Körper zur Abschei-

dung. Wenn eine unter das Mikroskop gebrachte Probe keine Teilchen des Toluidinanalogen mehr erkennen läßt (bei einem mit 0,5 g durchgeführten Versuch war dies nach $^1/_4$stündigem Rühren der Fall), bringt man das salzsaure Säureamid aufs Filter und behandelt es in der früheren Weise weiter. So wurden aus obigen 0,5 g 0,33 g rohes salzsaures Amid erhalten Schmp. 193°. Auf dieselbe Weise und mit gleichem Erfolge wurde auch die Schwabsche Verbindung gespalten. Ausbeute aus 2 g Ausgangssubstanz hier 1,05 g Rohprodukt und 0,71 g reine Substanz. Schmp. 182—183°.

Bezüglich der Abscheidung der freien Säureamide und deren Eigenschaften wird auf die Angaben von Weiß (Diss. S. 19 u. 20) und auf die Angaben in Ber. **43**, 2278 (1910) verwiesen. Beide können bestätigt werden.

XI. Darstellung der Schärtelschen Verbindung aus Salicylaldehyd, Blausäure und Monomethylanilin

Abhängigkeit der Ausbeute von der Beschaffenheit der Blausäure

Während Schärtel (Diss. S. 33) und nach ihm Bauer (Diss. S. 13) und Clauß (Diss. S. 48) die in Rede stehende Verbindung ohne jede Schwierigkeit und in guter Ausbeute erhalten haben, sank bei eigenen Versuchen, die anscheinend ganz nach der Vorschrift von Bauer durchgeführt worden waren, die Ausbeute fast auf Null. Die nähere Prüfung ergab, daß die Ursache dieses Mißerfolges in der Verwendung einer über Phosphorpentoxyd destillierten Blausäure lag, wie sie seit einiger Zeit allgemein, allerdings zu anderen Zwecken, im hiesigen Laboratorium benutzt wird. Denn als die Versuche mit einer nur über $CaCl_2$ destillierten Blausäure ausgeführt wurden, wie dies früher der Fall gewesen war, stieg die Ausbeute sofort wieder an. In der Folge wurde dann gefunden, daß auch eine über Phosphorpentoxyd destillierte Blausäure gute Ausbeuten gibt, wenn sie mit etwas Wasser versetzt wird. Es ist also das Wasser, das bei dem Prozeß eine Rolle spielt, und zwar anscheinend bei der Cyanhydrinbildung, denn es war beobachtet worden, daß das bei dessen Darstellung erhaltene, gelbliche Öl sehr stark nach Salicylaldehyd roch, während

Schärtel und Bauer dies für ihre Produkte verneinen. Wie ist nun aber die Wirkung des Wassers zu erklären? Zunächst könnte man annehmen, daß es direkt wirkt, indem es die Bildung des Cyanhydrins katalysiert. Seine katalytische Wirkung bei vielen Reaktionen ist ja bekannt. Wahrscheinlicher aber ist, daß unter dem Einfluß des Wassers kleine Mengen von Ammoniak aus der Blausäure entstehen und daß dieses als Katalysator bei der Bildung des Cyanhydrins wirkt. Eine Stütze erhält diese Vermutung dadurch, daß bei einem Ansatz, bei welchem der über Phosphorpentoxyd destillierten Blausäure 10 Tropfen einer 10prozent. absolut-alkoholischen Ammoniaklösung zugesetzt worden waren, die Ausbeute auf das 6,4fache derjenigen stieg, die ohne Zusatz von Ammoniak unter sonst gleichen Bedingungen erhalten worden war. Diese Ausbeute bleibt allerdings weit hinter derjenigen zurück, die sich bei Zusatz von Wasser zur Blausäure ergeben hatte. Es ist dies aber in der Hauptsache wohl darauf zurückzuführen, daß die mit Ammoniak versetzte Blausäure bei der Cyanhydrinbildung schon innerhalb 24 Stunden stark braun geworden war, so daß es nicht zweckmäßig erschien, sie wie sonst 2—3 Tage auf den Aldehyd einwirken zu lassen. Auf ihre teilweise Zersetzung ist auch offenbar zurückzuführen, daß die erhaltene Schärtelsche Verbindung statt hell ziegelrot trüb orangebraun war und schon von etwa 159° an zu schmelzen begann, während sie in den anderen Fällen frühestens bei 162—163°, meist aber erst bei 165—166° schmolz. Von diesem Übelstand frei und durch eine sehr gute Ausbeute ausgezeichnet, war ein Versuch, bei dem, ausgehend von dem Gedanken, daß auch Monomethylanilin als Katalysator wirken könne, dem Ansatz für die Bildung des Cyanhydrins von vornherein die für die spätere Bildung der Schärtelschen Verbindung nötige Menge Monomethylanilin zugesetzt wurde. Die Einzelheiten dieses Versuches sind folgende:

5 g Salicylaldehyd (1 Mol.) wurden in 30 ccm Äther gelöst und hierzu die äquimolekulare Menge Monomethylanilin (4,38 g) gegeben. Die in einem Rundkolben mit Kühler befindliche Mischung wurde nun mit Eis gekühlt und ihr 6 ccm aus Cyannatrium dargestellter und über Phosphorpentoxyd destillierter Blausäure — ungefähr das Dreifache der für die

Cyanhydrinbildung nötigen Menge zugefügt. Diese Mischung war hell weingelb. Nachdem das Eis geschmolzen war, wurde zur Verhütung von Blausäureverlusten der Rückflußkühler verkorkt und die Mischung 46 Stunden stehen gelassen. Die überschüssige Blausäure und der Äther wurden mittels der Wasserstrahlpumpe als Dampf abgesaugt und das rückständige gelbe Öl zum Erstarren zu bringen versucht, um womöglich das Nitril

$$C_6H_4(OH)CH(CN)N(CH_3)C_6H_5$$

zu erhalten, dessen Darstellung bisher nicht gelungen ist.[1]) Dies glückte jedoch nicht und so wurde das Öl wieder in etwas Äther gelöst und der Lösung die für die Bildung der Schärtelschen Verbindung nötigen weiteren 5 g Salicylaldehyd zugefügt. Diese Mischung blieb 5 Stunden stehen. Sie war dann rötlich gelb geworden und hinterließ beim Abdunsten des Äthers einen rotgelben Sirup. Eine Abscheidung aus demselben erfolgte auch beim Rühren zunächst nicht. Der Kolben mit dem Sirup wurde nun in ein heißes Wasserbad eingesenkt und das Rühren fortgesetzt, während das Wasserbad auf Siedetemperatur gebracht wurde. Schon 2 Minuten nach dem Einsenken begann sich ein fester roter Körper abzuscheiden und nach 15 Minuten war dessen Menge so vermehrt, daß sich beim Rühren Klumpen bildeten. Im ganzen wurde $^1/_2$ Stunde erhitzt, davon etwa 20 Minuten im siedenden Wasserbad. Die Masse war dann weitgehend fest geworden. Sie wurde mit einer mäßigen Menge Methylalkohol, in welchem die Schärtelsche Verbindung sehr schwer löslich ist, am Rückflußkühler erhitzt. Dabei zerfielen die Klumpen allmählich zu einem hell orangeroten Pulver. Abgesaugt, gut mit Methylalkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, waren es 8,2 g mit einem Schmelzpunkt von 163°. Es ist dies eine Ausbeute, die diejenige von Bauer bei einem mit 2 × 5 g Salicylaldehyd ausgeführten Versuch (Diss. S. 19) fast erreicht: 62,1% gegen 63,5% d. Th. Diese gute, mit Monomethylanilin erhaltene Ausbeute unterstützt ebenfalls die Vermutung, daß nicht Wasser direkt die Bildung des Cyanhydrins katalysiert, sondern unter seinem Einfluß aus Blau-

[1]) Vgl. Bauer, Diss. S. 32 u. ff.

säure entstandenes Ammoniak. Bei einer über Phosphorpentoxyd destillierten Blausäure muß dann natürlich die Ausbeute an Schärtelscher Verbindung auf ein Minimum sinken.

XII. Darstellung der Schärtelschen Verbindung unter Benutzung von Cyankalium

Nach den Angaben von Bauer (Diss. S. 20) genügt es bei diesem Verfahren, eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd (2 Mol.) und Monomethylanilin (1 Mol.) mit 7 g Cyankalium zu schütteln und dann über Nacht stehen zu lassen, um Schärtels Verbindung, wenn auch zunächst noch wenig rein, zu erhalten. Ein eigener, genau nach Bauers Vorschrift durchgeführter Versuch ergab jedoch zunächst ein rotbraunes Öl, und es bedurfte einiger Mühe, um aus demselben durch Kühlen mit Eis, Anreiben mit Methylalkohol, Stehenlassen und wieder Kühlen schließlich eine kleine Menge eines roten Pulvers zur Abscheidung zu bringen, in welchem wohl Schärtels Verbindung enthalten sein mochte, das aber vor der Hand sehr unscharf zwischen 145—155° schmolz. Auf Grund der Erfahrungen bei der Schwabschen Verbindung wurde nach diesem Mißerfolg versucht, die Reaktion durch Erhitzen zu fördern. Die Mutterlauge des ursprünglichen Öles und die Mutterlauge des aus diesem Öl bei der Behandlung mit Methylalkohol abgeschiedenen rotbraunen Pulvers wurden zu diesem Zweck vereinigt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Tatsächlich begann sich jetzt nach kurzem Kochen ein rotbrauner pulvriger Niederschlag abzuscheiden. Es wurde $^1/_4$ Stunde gekocht und das Ganze dann stehen gelassen. Der Niederschlag hatte sich dann stark vermehrt. Nach dem Auswaschen mit Methylalkohol und heißem Wasser schmolz er zwischen 138—152°, war also im wesentlichen wohl dasselbe, wie das zuerst erhaltene rote Pulver. Beide wurden vereinigt und zunächst mit Methylalkohol ausgekocht. Der Rückstand schmolz aber immer noch sehr unscharf zwischen 148—152°. Besseren Erfolg hatte eine anschließende Krystallisation aus Pyridin nach Bauer. Es wurde so ein aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Krystallisat von orangebrauner Farbe erhalten, das nunmehr bei 162—163° schmolz und durch Benzoylierung in Pyridinlösung in die von Bauer

in gelben Blättchen vom Schmp. 144° erhaltene Benzoylverbindung der Schärtelschen Substanz übergeführt werden konnte. Schmelzpunkt gef. 144—145°. Damit war die Bildung der Schärtelschen Verbindung bewiesen. Der Versuch lehrt aber, daß bei Anwendung von Cyankalium die Reaktion viel weniger glatt verläuft als bei Anwendung von Blausäure, und daß man dabei erhitzen muß.

Bezüglich der Schärtelschen Verbindung selbst ist noch nachzutragen, daß ihr Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Essigester auf 166—166,5° gebracht werden kann. Beim Schütteln einer mit konz. Salzsäure unterschichteten ätherischen Lösung tritt äußerst rasch verschwindend ein bläuliches Rot auf. Eine Grünfärbung folgt demselben nicht. Die Salzsäure wird vielmehr sogleich farblos. Die Benzoylverbindung ist in Äthylalkohol nicht leicht, sondern schwer löslich.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

V. Mitteilung:

Über den qualitativen Nachweis weiterer primärer aromatischer Amine, über das Verhalten von Pyridinderivaten im UV-Licht und über die Natur des „Photopyridins"

Von **Hans Freytag**

(Eingegangen am 28. September 1933)

In den drei ersten Arbeiten dieser Reihe[1]) wurden hauptsächlich die Reaktionen des von mir seiner Entstehungsweise gemäß vorläufig „Photopyridin" genannten Photoprodukts des Pyridins mit primären aromatischen Aminen und mit Laugen beschrieben. In der III. Mitteilung, und besonders in der IV. Mitteilung[2]), gelang es, genau festzustellen, welche Strahlen des UV die Bildung dieses Photoprodukts und auch der Photoprodukte einiger Pyridinderivate verursachen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die bisherigen Ergebnisse zu erweitern und zu einem gewissen Abschluß zu bringen. Dieser Abschluß kann noch kein völliger sein, da ich leider nicht über die Mittel verfüge, die mir ein rasches Arbeiten gestatten würden.

Versuchsteil

1. Über die Reaktionen des Photopyridins mit primären aromatischen Aminen

Die hier erhaltenen „Photopyridinfarbstoffe" sind bezüglich ihrer Farbtöne nicht spezifisch für die betreffenden Amine.

[1]) I. Mitt.: H. Freytag u. W. Neudert, dies. Journ. [2] **135**, 15 (1932); II. Mitt.: H. Freytag, dies. Journ. [2] **136**, 193 (1933); III. Mitt.: H. Freytag u. F. Hlučka, dies. Journ. [2] **136**, 288 (1933).

[2]) IV. Mitt.: H. Freytag, dies. Journ. [2] **138**, 264 (1933).

Eine Unterscheidung der letzteren auf Grund ihrer mit „Photopyridin“ gebildeten Farbstoffe erscheint meiner jetzigen Erfahrung nach nur in manchen Fällen möglich. So wird man wohl in der Lage sein, z. B. α- und β-Naphthylamin voneinander und diese beiden z. B. von Benzidin zu unterscheiden. Aber nur dann, wenn die Lösungen der Amine genügend konzentriert sind, und wenn andere Amine, die ähnliche braunrote, carminrote bzw. blauviolette Farbstoffe ergeben wie die genannten, nicht anwesend sind. Da die Tiefe und Reinheit eines „Photopyridinfarbstoffs“ von der Konzentration des betreffenden Amins abhängt, und da verschiedene Amine häufig gleiche oder wenigstens dem menschlichen Auge fast gleich erscheinende Farbtöne liefern, möchte ich die „Photopyridinreaktion“ auf primäre aromatische Amine als eine (verhältnismäßig empfindliche) Gruppenreaktion dieser Körperklasse ansprechen [die bei gewissen Aminen, die selbst Farbstoffe sind, infolge deren Eigenfärbung nicht deutlich sein dürfte, wie es sich beim p-Amidoazobenzol (a. a. O.) gezeigt hat]. Auch die bisher stets mitbeobachtete Fluorescenz der „Photopyridinfarbstoffe“ kann bei der Charakterisierung der Amine deshalb keine sicher entscheidende Rolle spielen, weil trotz peinlichsten Waschens das überschüssige Amin aus dem Reagenzpapier nicht so zu entfernen ist, daß es sich nicht mehr durch seine Fluorescenz verraten würde, die sehr störend wirkt.

Allen „Photopyridinfarbstoffen“ eigentümlich ist ihre Laugenempfindlichkeit: Mit NaOH z. B. erfolgt ein Umschlag nach Gelb oder Orange (manchmal ist auch nur eine schwache Aufhellung bemerkbar). Säuren stellen die ursprüngliche Farbe wieder (mehr oder weniger vollkommen) her.

Zur Erreichung eines einheitlichen Farbtons ist ferner wesentlich der Säuregehalt der Aminlösung. Wird ein intensiv kaffeebraun gefärbtes „Photopyridin“-Papier mit konz. Salzsäure oder Ameisensäure betupft, so färben sich die Tüpfelstellen sofort grauschwarz-bläulich oder graubraun, und es ist nachträglich nicht mehr oder nur schlecht möglich, an diesen Stellen eine Reaktion zu erhalten. Das „Photopyridin“ wird also durch konz. Säuren (oder wenig verdünnte) zerstört. Diese Zerstörung erfolgt auch vorwiegend, wenn neben dem betreffenden Amin viel Säure vorhanden ist; mit viel Salzsäure

versetzt und dann die Reaktion versucht, färbt sich das Reagenzpapier an verschiedenen Stellen grünlich, später blau bis violett mit schmutzigem Nebenton. Je geringer der HCl-Gehalt wird, desto mehr z. B. wird die reine Farbe des Reaktionsproduktes mit β-Naphthylamin, das Carminrot, nur mit β-Naphthylaminhydrochlorid erhalten. Es darf eben nur die der Base entsprechende Säuremenge anwesend sein.

In Tab. 1 seien die neuen Reaktionen zusammengefaßt, die nach der a. a. O. beschriebenen Methodik vorgenommen

Tabelle 1

Es bedeuten: I den Namen des Amins, II die Farbe des „Photopyridinfarbstoffs" auf Papier oder Baumwollgewebe, III in Lösung, IV NaOH-Umschlag, V besondere Beobachtungen.

I	II	III	IV	V
4-Amino-benzoesäure-äthylester	rot (schw. blaustichig)	rot bis orange	gelb	In Lösung starke grüne Fluorescenz
4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester	desgl.	orange	gelb	Keine Fluorescenz
4-Amino-benzoesäure-isobutylester	orange (schw. bräunlich)	rot bis rotorange	gelb	Starke grüne Fluorescenz der Lösung
4-Amino-benzoesäure-(β-diäthylamino-äthyl)-ester	rot bis gelbrot	rotorange	gelb	desgl.
Dimethyl-p-phenylen-diamin	graubraun bis gelborange	gelborange	schwache Aufhellung	
2-Amino-benzoesäure	rotbraun	braun	gelb	
3-Amino-phthalsäure	kaffeebraun	braunorange	gelb	
3-Amino-phthal-2-methyl-estersäure	desgl.	desgl.	gelb	
p-Anisidin	lila (nach Waschen des Reagenzpap.)	—	gelb	
Triamidomesitylen	braun	—	gelblich	
Aminoterephthalsäure	rotbraun	—	gelb	

wurden. Auch in Lösung wurden die Reaktionen beobachtet. In diesem Falle wurden 1 prozent. alkoholische Pyridinlösungen 3 Stunden lang in etwa 35 cm Abstand vom Höhensonnenbrenner bestrahlt und dann mit den heißen und entsprechend sauren Aminlösungen verschiedener Konzentration versetzt.

2a. Verhalten einiger Pyridin-Homologen im UV-Licht

Untersucht wurden 2-, 3- und 4-Methyl-pyridin, 2,4- und 2,6-Dimethyl-pyridin und 2,4,6-Trimethyl-pyridin; sämtliche Basen stammten von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.

Zum Imprägnieren der Filtrierpapiere Schleicher & Schüll Nr. 598 wurden von den genannten Basen 1 prozent. Lösungen in Alkohol (96%) angesetzt. Nach oberflächlichem Abdunsten des Alkohols wurden die Papiere in etwa 35 cm Abstand von der Quarzlampe der UV-Einwirkung 60 Min. lang ausgesetzt.

Diese Pyridinhomologen lieferten — analog dem Pyridin — gelb bis gelbbraun oder kaffeebraun gefärbte Photoprodukte, die mit primären aromatischen Aminen unter Farbstoffbildung nach Art des „Photopyridins“ reagierten. Diese Farbstoffe sind ebenfalls gegen Laugen unbeständig: Mit NaOH schlagen sie nach Gelb oder Orange um, mit Säure wird die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt. Vergleicht man die Intensität und die Tönung der durch 60-Minuten-Bestrahlung auf den Papieren erhaltenen Photoprodukte (II) mit der des entsprechenden „Photopyridins“, so lassen sich die Pyridinhomologen (I) wie folgt in eine Reihe anordnen:

Tabelle 2a

I	II
2,4,6-Trimethyl-pyridin	fast keine sichtbare Färbung
2,6-Dimethyl-pyridin	sehr zart grünlich-hellgelb
2,4-Dimethyl-pyridin	hellgelb
3-Methyl-pyridin	gelb
4-Methyl-pyridin[1])	hellgelbbraun
2-Methyl-pyridin	kaffeebraun
Pyridin (zum Vergleich)	„

[1]) Es ist auffallend, daß die Gleichwertigkeit der 4- und 2-Stellung und die Besonderheit der 3-Stellung auch in diesem Falle zum Ausdruck kommt.

Somit ist sowohl die Farbe der Photoprodukte der Homologen wie deren Bildung abhängig von der Stellung der CH_3-Gruppen am Pyridinkern und ihrer Anzahl. Den geringsten Einfluß findet man, wenn sich die CH_3-Gruppe in der 2-Stellung befindet, den größten bei Anwesenheit von 3 CH_3-Gruppen, beim Collidin (sterische Einflüsse der CH_3-Gruppen?).

Die mit Aminen aus den Photoprodukten auf den Papieren erzeugten Farbstoffe unterscheiden sich wesentlich voneinander in ihrer Farbe, so daß man in der Lage ist, die untersuchten Pyridinhomologen bei Anwendung des gleichen Amins, falls sie in genügender Menge vorhanden sind, zu erkennen. Unterstützt werden diese Farbreaktionen in ihrer Nachweiskraft noch dadurch, daß die Photoprodukte vorher der Betrachtung im filtrierten UV unterzogen werden, wo sie verschieden fluorescieren. Endlich zeigen sie nicht — mit zwei Ausnahmen — die vom „Photopyridin" bekannte Laugenreaktion (vgl. II. Mitteilung). Über die erhaltenen Ergebnisse gibt Tab. 2b eine Übersicht.

Tabelle 2b

Es bedeuten: I den Namen der Base, II die Fluorescenz des Photoprodukts, III die Farbe des aus diesem mit β-Naphthylamin entstehenden Farbstoffs, IV des mit Tobiassäure (oxalsaure Lösung) entstehenden Farbstoffs, V den Ausfall der Reaktion der Photoprodukte mit NaOH.

I	II	III	IV	V
2,4,6-Trimethyl-pyridin	keine, da nur wenig gebild.	sehr zart rosa-gelblich	sehr zart gelblich (rosa?)	keine Reaktion
2,6-Dimethyl-pyridin	desgl.	rosa	sehr zart rosa	desgl.
2,4-Dimethyl-pyridin	leuchtend goldgelb	gelbbräunlich	schw. gelblich	desgl.
3-Methyl-pyridin	mattes Schmutzig-gelb	fliederfarben (lila)	lila	sehr schwache Reaktion, nur im filtr. UV erkennb.
4-Methyl-pyridin	helles Gelbbraun	tief violett[1])	violett	keine Reaktion
2-Methyl-pyridin	dunkelbraun	braunrötlich	schmutzig rötlich (graubraun)	starke Reaktion, sichtb. b. Tageslicht
Pyridin (z. Vgl.)	desgl.	carminrot	rotlila	desgl.

[1]) Erinnert an den mittels Benzidin aus „Photopyridin" erhaltenen Farbstoff.

Die Farbstoffbildung aus den Photoprodukten von 2,4,6-Trimethyl-pyridin und 2,6-Dimethyl-pyridin und einem Amin konnte erst nach dessen längerer Einwirkung und dann erst mit Unterstützung des deutlich sichtbaren NaOH-Umschlags nach einem sehr zarten, schwachen Gelb, das mit HCl wieder die frühere Farbe gab, erkannt werden. In der II. Mitteilung (a. a. O.) wurden die Aminreaktionen für die Fälle beschrieben, in denen sich das Amin in alkoholischer Lösung befindet. Die Farbstoffbildung tritt erst längere Zeit nach der Herausnahme aus den alkoholischen Lösungen ein. Für die Photoprodukte der angeführten Pyridinhomologen wurden diese Beobachtungen überprüft und bestätigt gefunden.

2b. Verhalten der Photoprodukte der Pyridinhomologen und des „Photopyridins" im sichtbaren Licht

„Photopyridin"-Papiere oder Gewebe „bleichen" im diffusen Tageslicht langsam, rasch hingegen im direkten Sonnenlicht aus. Mit dieser Bleichung aufs engste verknüpft ist die Erscheinung, daß die „Photopyridin"-Reagenzpapiere nach längerem Lagern (auch in verschlossenen, dickwandigen Glasgefäßen im Halbdunkel), das etwa durchschnittlich 4 Wochen bis 6 Monate und länger dauerte, ihre Reaktionsfähigkeit mit Aminen verlieren. Diese „Ausbleichung" kann man demonstrieren, wenn man tief kaffeebraunes „Photopyridin"-Gewebe unter einem Diapositiv sonnenbelichtet: Man erhält ein „Photopyridin"-Positiv, das durch die Aminreaktion in ein „Photopyridinfarbstoff"-Positiv überführt werden kann.[1]) Es wurde der Nachweis erbracht, daß die „Photopyridin"-Zerstörung nur vom sichtbaren Licht außer Rot bewirkt wird.

Die beim „Photopyridin" konstatierte „Ausbleichung" tritt auch bei den Photoprodukten der untersuchten Pyridinhomologen ein, sowie bei denen einiger Pyridin-Substitutionsprodukte. UV-bestrahlte (daher gelb bis gelbbraun gefärbte) alkoholische Pyridin- und Pyridinhomologenlösungen entfärben sich im Tages-

[1]) Über die technische Auswertung dieser Erscheinung vgl. Hans Freytag, Erweiterung des Uviol-Bemusterungsverfahrens mit Pyridin, Monatschr. f. Textil-Ind. 1933, S. 155; vgl. hierzu H. Freytag, Uviolbemusterung mit Pyridin: Die Photopyridinfarbstoffe, a. a. O. S. 107 u. 130.

(langsam) oder Sonnenlicht (rasch). Versuche, durch spektral zerlegtes Licht die „Photopyridin"-Zerstörung in ihrer Wellenlängenabhängigkeit genauer kennenzulernen [etwa wie die Bildung der Photoprodukte im UV (vgl. III. und IV. Mitt.)], konnten leider (aus äußeren Gründen) noch nicht angestellt werden.

3. Verhalten einiger Pyridin-Substitutionsprodukte[1]) im UV-Licht

Von den untersuchten Präparaten wurden wäßrige oder alkoholische (0,1 bis 1prozent.) Lösungen bereitet und diese selbst bestrahlt, hauptsächlich jedoch zum Imprägnieren von zu bestrahlenden Filtrierpapieren verwendet. Die Reaktionsfähigkeit der auf den Papieren gebildeten Photoprodukte wurde stets mit β-Naphthylaminhydrochlorid („β-Reaktion") überprüft (vgl. auch folgende Tab. 3).

2-Amino-pyridin (A) und 3-Amino-pyridin (B): Bei diesen Basen interessierte vor allem, ob auch sie wie die primären aromatischen Amine mit „Photopyridin" zu reagieren vermögen. Zu diesem Zwecke wurden die Basen in Wasser gelöst, ihren Lösungen etwas HCl zugesetzt, dann aufgekocht und die Reaktion vorgenommen. Mit A bildet sich ein brauner, mit B ein kakaobrauner bis lilabrauner Farbstoff auf dem Papier, mit NaOH wird der erstere hellgelbbraun, der zweite schmutziggelb, bei beiden kehrt die ursprüngliche Farbe mit Säuren wieder, allerdings nicht mit der Genauigkeit, die man von den verwandten Farbstoffen gewöhnt ist.

Zu den UV-Bestrahlungsversuchen wurden die Basen in Alkohol gelöst. Die mit diesen Lösungen getränkten, noch feuchten Papiere wurden teilweise direkt, teilweise unter Fensterglas- und Uviolschwarzglasbedeckung UV-bestrahlt. In beiden Fällen erwiesen sich auch die UV-Strahlen, deren Wellenlängen größer als 300 mμ waren, als wirksam, was schon früher, speziell für Base B festgestellt worden ist (vgl. IV. Mitt.).

Das A-Photoprodukt ist auf Papier stark gelb, in alkoholischer Lösung orange; das B-Photoprodukt ist aber auf

---

[1]) Die mir in entgegenkommendster Weise z. T. aus der Präparatensammlung des I. Chem. Laboratoriums zur Verfügung gestellt, z. T. von Praktikanten der organ. Abteilung hergestellt wurden.

Tabelle 3

Es bedeuten: I das Pyridin-Substitutionsprodukt (Py-S.), II die Farbe seines Photoprodukts im Tageslicht, III im filtrierten UV, IV Reaktion des Photoprodukts mit Lauge und Säure, V Ausfall der β-Reaktion, VI Umschlag des Farbstoffs mit 1. = Lauge, 2. = Säure, VII Bemerkungen.

I	II	III	IV	V	VI	VII
2-Pyridin-carbonsäure	gelbbraun	blauweiß leuchtend	keine	gelb-rötlich	1. gelb, 2. ursprüngl. Farbe retour	Py-S. in Wasser gelöst
3-Pyridin-carbonsäure	hellgelb	weiß-schwach-gelblich	„	rosa-gelbl.	1. desgl. 2. desgl.	Py-S. in Alkohol gelöst
2,3,4,5-Pyridin-tetra-carbonsäure	sehr schw. bräunlich	grau	„	intens. braun-orange	1. rotorange, 2. braun-orange; mit konz. HCl violett	Py-S. in Wasser gelöst; vgl. S. 59
?, ?-Dibrom-pyridin, Schmp. 111° (unkorr.)	hellgelb-bräunlich	bräunlich-lila	„	rosarot	1. gelb, 2. ursprüngliche Farbe retour	Py-S. sehr altes Präparat; in Alkohol gelöst
3-Nitro-pyridin	stark gelb	gelblich-grau	„	gelb-lich	1. rötlich (rosa), 2. ursprüngl. Farbe retour	Py-S. gelöst in Wasser, die NO_2-Gruppe spaltet bei Bestr. Sauerstoff ab; sein Nachweis durch Rotfärbung einer Aloinlösg. nach O. Baudisch[1])
Pyridin-3-sulfonsäure[2])	hellgelb-bräunlich	unbe-stimmt	„	orange	1. gelb, 2. ursprüngl. Farbe retour	Py-S. gelöst in Wasser

Papier graubraun-grünstichig und erinnert in seiner Färbung an Photooxydationsprodukte des Anilins.[3])

Die Photoprodukte dieser Basen verhalten sich Laugen oder Säuren gegenüber indifferent, ihre Fluorescenz ist gelbbraun (A) bzw. graubräunlich (B). Die β-Reaktion tritt bei beiden ein, wie man deutlich aus dem Verhalten der dann

[1]) O. Baudisch, Ber. **45**, 1771 (1912).

[2]) In geringer Menge von Herrn stud. chem. Friedrich hergestellt.

[3]) Hans Freytag, Eine neue technische Anwendung der Anilinschwarzgruppe, Mell. Textilber. **1932**, S. 144.

schmutzig-gelb- (A) bzw. graugefärbten (B) Papierflächen gegen NaOH und HCl erkennt. Der aus dem A-Photoprodukt mittels β-Reaktion gebildete Farbstoff wird von NaOH schwach aufgehellt, mit HCl kehrt die frühere Farbe wieder; hingegen wird bei dem dem B-Photoprodukt entsprechenden Farbstoff mit NaOH wohl eine gelbliche Aufhellung erzielt, doch nimmt die NaOH-Tüpfelstelle mit HCl nicht wie üblich die ursprüngliche, sondern eine schwache Lilafärbung an. Man wird nicht fehlgehen mit der Annahme, daß die Bildung der Photoprodukte aus A und B eine viel kompliziertere ist als bei den meisten anderen Pyridinderivaten. Ganz besonders wird dies bei B der Fall sein, was vielleicht mit der „aromatischen" 3-Stellung der NH_2-Gruppe zusammenhängen dürfte. Denn neben der Bildung des mit primären aromatischen Aminen reagierenden Stoffes kann auch gleichzeitig eine an der NH_2-Gruppe angreifende Photooxydation (vgl. Anm. 3, S. 51) stattfinden. Nicht von der Hand zu weisen ist ferner die Möglichkeit einer — ebenfalls gleichzeitig vor sich gehenden — Reaktion des unveränderten A bzw. B mit dem auch mit anderen Aminen reagierenden Photoprodukte. Die drei erörterten Vorgänge wären imstande, die auf eine Mischfarbe hindeutende Färbung des A- und besonders des B-Photoprodukts zu erklären.

Collidin-dicarbonsäure-diäthyl-ester (A) und Dihydrocollidin-dicarbonsäure-diäthyl-ester[1]): Diese Substanzen wurden in alkoholischer Lösung der UV-Bestrahlung zugeführt. Nach 2 Stunden trat — in Lösung — die β-Reaktion ein. Aus A hatte sich in dieser Zeit ein Photoprodukt gebildet, das einen violetten Farbstoff bildete, ebenso aus B, jedoch in bedeutend geringerer Menge, wie aus der auffallend schwächeren braunvioletten Färbung geschlossen werden konnte.

Wurden die A- und B-Lösungen in Glas- oder Quarzgefäßen dem diffusen Tages- und direktem Sonnenlicht 14 Tage lang ausgesetzt, so trat die β-Reaktion ein. Es mußten also die gleichen Photoprodukte wie durch die Quarzlampenbestrahlung entstanden sein, und zwar höchstwahrscheinlich durch die auch im Sonnen- bzw. Tageslicht enthaltene langwellige UV-Strahlung.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 51.

Damit aus B das gleiche wie aus A entstehende β-reaktionsfähige Photoprodukt sich bilden kann, muß zuerst B in A übergehen. Diese Photodehydrierung ist für Dihydrolutidindicarbonsäure-ester bekannt[1]) und wurde auch von Ciamician und Silber für B festgestellt.[2])

Nach vorliegenden Befunden darf mit einiger Sicherheit gefolgert werden, daß nicht nur das Pyridin und seine Homologen, sondern auch seine sämtlichen Substitutionsprodukte durch UV-Strahlen in Verbindungen übergehen, die mit primären aromatischen Aminen unter Farbstoffbildung zu reagieren vermögen. Neben diesen Photoprodukten können noch solche entstehen, die mehr oder weniger für den Substituenten charakteristisch sind, wie es beim 2- und 3-Amino-pyridin angenommen werden muß und wie es für das 2-Benzyl-pyridin bewiesen wurde[3]) (in Abhängigkeit von UV-Strahlen verschiedener Wellenlänge).

4. Über die Natur des „Photopyridins"

A. Sauerstoff-Notwendigkeit zur „Photopyridin"-Bildung: Bei zahlreichen photochemischen Reaktionen spielt der Sauerstoff eine entscheidende Rolle. Es lag daher die Vermutung nahe, daß dies auch im vorliegenden Falle zutreffen würde, um so mehr, als schon häufig die Beobachtung gemacht wurde, daß die Gelbbraunfärbung („Photopyridin"-Bildung) des Pyridins während seiner UV-Bestrahlung an der Grenze Pyridin-Luft beginnt und von dort in das Innere der Flüssigkeit weiterschreitet.

Es wurde daher Bombenstickstoff in einen mit reinstem Pyridin gefüllten Quarzkolben eingeleitet. Der Stickstoff strich vorher über glühendes Kupfer (über Cu-Späne und -Pulver). Das Einleiten wurde 1—2 Stunden vor der Bestrahlung begonnen, um aus dem Kolben die Luft zu verdrängen. Dann erst wurde mit der Bestrahlung angefangen. Ein Eindringen

---

[1]) H. Meyer u. A. Hoffmann, Monatsh. Chem. **39**, 107 (1918).

[2]) G. Ciamician u. P. Silber, Ber. **45**, 1842 u. 1845 (1912).

[3]) Hans Freytag u. Adolf Müller, Lichtempfindlichkeit von 2-Benzyl-pyridin, Naturwiss. **21**, 720 (1933). Dieselben: Uviol-Bemusterung mit 2-Benzyl-pyridin, Monatsschr. f. Textil-Ind. 1933, dzt. im Druck.

von Luftsauerstoff in den Kolben während des Versuchs war zumindest auf ein Minimum herabgesetzt, da der Stickstoff unter Druck strömte. Zur gleichen Zeit und in gleicher Entfernung vom Quarzbrenner wurde zur Kontrolle in einem Quarzkolben, der ebenfalls mit Kork verschlossen war, Pyridin mitbestrahlt. Dort hatte der Luftsauerstoff Zutritt. Als nach 1 stündiger UV-Bestrahlung das Kontrollpyridin mit dem in der Stickstoffatmosphäre bestrahlten verglichen wurde, zeigte es sich, daß das erstere stark gelb, das letztere aber nur minimal (entsprechend der geringfügigen Sauerstoffmenge) gelbstichig gefärbt war. Dieser bedeutende Farbunterschied blieb konstant auch nach 2- und mehrstündiger Bestrahlung. Wurde der Stickstoffstrom eingestellt und das schwach gelbstichige Pyridin unter Luftzutritt weiter bestrahlt, nahm es alsbald eine starke, gelbe Färbung an.

Die UV-Bestrahlung des Pyridins während des Einleitens von Bombensauerstoff zeitigte keine irgendwie erkennbare, vermehrte „Photopyridin"-Bildung.

Um zu untersuchen, ob dabei nicht vielleicht das aus dem Sauerstoff durch Bestrahlung entstehende Ozon oder das aus dem vom Pyridin hygroskopisch festgehaltenen Wasser gebildete Wasserstoffsuperoxyd beteiligt ist, wurden folgende Versuchsreihen ausgeführt:

B. Wirkung des Ozons auf Pyridin[1]): In reinstes Pyridin (Merck) wurde ozonisierter Sauerstoff eingeleitet. Nach 1,5—2 Stunden war es stark trüb geworden und braun gefärbt. Diese Braunfärbung vertiefte sich noch nach dem Ozoneinleiten (gleichgültig, ob sich das so behandelte Pyridin im Dunkeln oder im Licht befand) und es schied sich ein voluminöser Niederschlag ab, der beim Erwärmen auf etwa 50° wieder in

[1]) Trotz der zahlreichen Arbeiten über die Wirkung des Ozons konnte ich in der Literatur keinerlei Angaben über die auf Pyridin auffinden, obwohl es ziemlich nahe liegt, diese Untersuchungen analog jenen über Benzol anzustellen [vgl. dazu C. Harries, Ann. Chem. **343**, 311 (1905); **374**, 288 (1910); **390**, 235 (1912); **410**, 1 (1915), insbesondere hier das Kapitel „Über Aldehyde der Pyridin- und Piperidinreihe" von Georg H. Lénárt, S. 95]. Über die Ozonwirkung auf Piperidin heißt es, daß es wie Wasserstoffsuperoxyd, aber in schwächerem Maße, einwirkt (vgl. die folgende Fußnote).

Lösung ging. Dies erklärt wohl, daß bei der unter UV-Bestrahlung vorgenommenen Ozonisierung das Pyridin sich nur braun färbte, aber sonst — eben infolge der Erwärmung durch den Quarzbrenner — klar blieb. Erst bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur trat die Fällung wieder ein.

Das ozonisierte Pyridin wurde vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Alkohol verdünnt und 4 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Lösung verdunstet und schon mit freiem Auge sichtbare, nadel- und stäbchenförmige, klare und schwach gelblich gefärbte Krystalle blieben zurück. Keines der nur in geringer Menge erhaltenen Ozonisierungsprodukte (die eventuell später im Rahmen einer besonderen Arbeit untersucht werden sollen) gab die β-Reaktion. Selbst dann nicht, wenn die Ozonisierung unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung von statten ging.

C. Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Pyridin: R. Wolffenstein[1]) hat meines Wissens zuerst festgestellt, daß Wasserstoffsuperoxyd Pyridin nur schwierig angreift unter Bildung von Ameisensäure. Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion nach C. Neuberg[2]), wenn in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von $FeSO_4$ gearbeitet wird. Es bildet sich nach diesem Autor dabei ein Körper, der den Pentosen nahesteht.

Wird also zu reinstem Pyridin 3- oder 30prozent. (nicht für die Tropen konserviertes) Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so färbt sich das Gemisch unter schwacher Erwärmung binnen 30 Minuten bzw. schon binnen 5 Minuten schwach gelb.[3]) Die

[1]) Richard Wolffenstein, Ber. **25**, 2777 (1892).

[2]) C. Neuberg, Biochem. Ztschr. **20**, 526 (1909).

[3]) Die bei Zimmertemperatur verlaufende Reaktion ist nicht leicht an der Gelbfärbung zu verfolgen. Ich beobachtete daher den Fortschritt der Reaktion an der Änderung der Absorption, wobei ich mich der Hilfe von Herrn Kollegen Dr. Ludwig Haschek erfreute, dem ich auch an dieser Stelle dafür meinen besten Dank sage.

Das Pyridin-Wasserstoffsuperoxydgemisch (1 : 1) absorbiert sofort nach der Mischung schwach den Bereich bis 404 mμ und jenen von etwa 300 mμ an nach kürzerem λ des Fe-Spektrums. Die Absorption wird nach 60 Minuten immer stärker, nach mehr als 24 Stunden ist sie im UV fast vollkommen. Mit der Absorption des kurz- und langwelligen UV im Einklang steht die schließlich rein gelbe Farbe des Reaktionsgemisches.

gelbe Farbe nimmt beständig an Tiefe zu. Erhitzen beschleunigt den Prozeß. Ein 6 Stunden lang erhitztes Pyridin-Perhydrolgemisch besaß eine rein gelbe Farbe, der Pyridingeruch war verschwunden, an seine Stelle war ein saurer, an Ameisensäure erinnernder, getreten. Das Reaktionsgemisch reagierte auch gegen Lackmus sauer (vgl. Wolffenstein, a. a. O.). Es wurde schließlich im Vakuum eingeengt, wobei eine sirupöse, gelbliche Masse hinterblieb. Diese, wie auch das frühere Reaktionsgemisch, gab keine β-Reaktion.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Versuchsreihen A, B und C, so wird man erkennen, daß die Oxydation unter dem Einfluß der UV-Strahlen die mildeste ist. Vielleicht wird sie von atomarem Sauerstoff verursacht.[1]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich das „Photopyridin" auch bei der Ozon- bzw. Wasserstoffsuperoxydeinwirkung bildet, jedoch nur als niederste Oxydationsstufe, als Zwischenprodukt, das sofort weiter oxydiert wird, im ersten Falle zu noch unbekannten Verbindungen, im zweiten sogar bis zur Ameisensäure [falls die Reaktion durch besondere Bedingungen nicht beeinflußt wird, so daß Pentosen entstehen (vgl. Neuberg, a. a. O.)], weshalb niemals eine β-Reaktion zu erhalten ist.

D. Vergleich des „Photopyridins" mit Spaltprodukten des Pyridins: Die zuerst gefaßte Meinung, daß das „Photopyridin" ein Peroxyd, etwa ein Pyridin-N-peroxyd sei, wurde durch den negativen Ausfall der Peroxydreaktionen widerlegt. Deshalb wurde vermutet, daß das „Photopyridin" ein Spaltungsprodukt des Pyridins sei, das durch einen geringen Sauerstoffgehalt ausgezeichnet ist. Als solches ist der Glutacondialdehyd bekannt. Von diesem Körper leiten sich die sogenannten Pyridinfarbstoffe ab, bei deren Bildung das Pyridin mittels Dinitrochlorbenzol (Th. Zincke) oder Bromcyan (W. König) unter Eliminierung des Stickstoffs aufgesprengt wird. Auf die Ähnlichkeit dieser Farbstoffe mit den „Photopyridinfarbstoffen" habe ich schon hingewiesen[2]) und den Nachweis erbracht, daß in diesen entweder eine Azo- oder eine

[1]) Vgl. hierzu etwa die Arbeit von Alfons Klemenc und Franz Patat, Ztschr. physik. Chem., Abt. A, 149, 449 (1930).

[2]) Vgl. die in Fußnote 1, S. 49 zitierten Arbeiten.

Carbimgruppe vorkommt, oder, wie bekanntlich in jenen, eine Azomethingruppe.

Um diese Vermutung über die „Photopyridin"-Natur experimentell zu stützen, wurden folgende Versuche angestellt[1]):

a) *Nachweis der Aldehydnatur des „Photopyridins"*: Pyridin, 2,4- und 2,6-Dimethyl-pyridin, 2,4,6-Trimethyl-pyridin, 2-,3- und 4-Methylpyridin wurden solange UV-bestrahlt, bis sie eine kräftige braungelbe Farbe besaßen. Die Reaktion mit frisch bereiteter fuchsinschwefliger Säure war in allen Fällen positiv, bei 2,6-Dimethyl- und 2,4,6-Trimethyl-pyridin auffallend schwach.

b) *Nachweis von Ammoniak.* Pyridin wurde sowohl rein wie in 3prozent. alkoholischer Lösung 24 Stunden lang UV-bestrahlt. Die tief gelbbraun gefärbten Proben wurden mit Lauge versetzt, wobei sie sich stark rotgelb färbten, und destilliert. Das Destillat wurde in frisch hergestelltem Nesslerschem Reagens aufgefangen. Stets konnte gleich nach Destillationsbeginn das entweichende Ammoniak an der Rotbraunfärbung des Reagens' erkannt werden. Dieses Ergebnis steht vollkommen im Einklang mit den Befunden von Lieber und Getreuer.[2])

c) Nach diesen Feststellungen wurde Pyridin einmal nach dem Verfahren von Hans Th. Bucherer und Julius Schenkel[3]), das andere Mal nach jenem von Paul Baumgarten[4]) in den Pyridin-schwefligsäure-ester bzw. in das Na-Salz des enol-Glutaconaldehyds gespalten.[5])

Die wäßrige Lösung des nach Bucherer und Schenkel

[1]) In diesem Zusammenhange sei auf die später nachfolgende Abhandlung von F. Feigl und V. Anger verwiesen. Diese Forscher kommen zu den gleichen Ergebnissen wie ich, obwohl wir völlig unabhängig voneinander arbeiteten. Durch Zufall erlangte ich Kenntnis von Feigls Arbeit, knapp vor Abschluß meiner vorliegenden. Herr F. Feigl war so liebenswürdig, mir in sein Manuskript Einblick zu gewähren. Unsere Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

[2]) F. Lieber u. V. Getreuer, Biochem. Ztschr. **259**, 1 (1933).

[3]) Hans Th. Bucherer u. Julius Schenkel, Ber. **41**, 1346 (1908).

[4]) Paul Baumgarten, Ber. **57**, 1622 (1924).

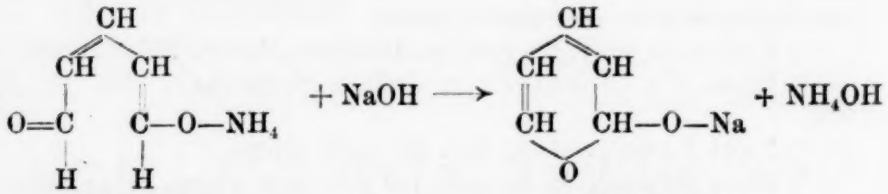
[5]) Diese präparativen Arbeiten hat Herr stud. chem. Fritz Lederer in sorgfältiger Weise durchgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danke.

dargestellten Pyridin-schwefligsäure-esters wurde so lange mit verdünnter HCl versetzt, bis fast keine schweflige Säure mehr entwickelt wurde. Wurde nun die so behandelte Lösung mit einer heißen von β-Naphthylaminhydrochlorid versetzt, so bildete sich sofort ein carminroter Farbstoff, wie im Falle des „Photopyridins". Mit Lauge trat ein Umschlag nach Gelb ein, mit Säure kehrte die ursprüngliche Farbe wieder zurück. Mit der salzsauren Glutacondialdehydlösung getränktes Papier gab mit β-Naphthylaminhydrochlorid, ebenso „Photopyridin"-Papier, einen carminroten Farbstoff, der sich auch Laugen und Säuren gegenüber analog verhielt.

Nach dem Verfahren von Baumgarten wurde das Natriumsalz des enol-Glutaconaldehyds erhalten. Seine tief braune, methylalkoholische Lösung färbt Filtrierpapier gelbbraun. Mit β-Naphthylaminhydrochlorid liefert dieses sofort einen carminroten Farbstoff, der mit Laugen und Säuren wie der „Photopyridinfarbstoff" reagiert.

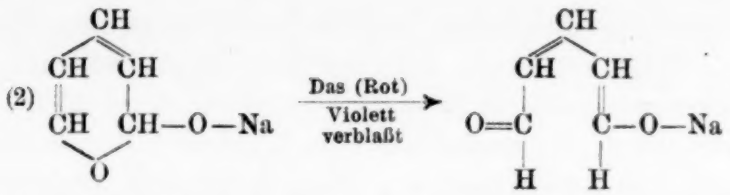
Danach scheint das „Photopyridin" tatsächlich mit dem Glutacondialdehyd — als der amin-reaktionsfähigen Substanz — identisch zu sein, und zwar, wenn man die leichte Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak durch Lauge in Betracht zieht, mit dem Ammoniumsalz seiner Enolform (Formel I), das sicherlich sich in seiner Farbe nicht allzu sehr von dem Natriumsalz unterscheiden dürfte. Von diesem gibt es nach Baumgarten (a. a. O.) zwei Modifikationen, eine gelbbraune und eine dunkelrote (Formel II). Mit dieser Tatsache gelingt es vielleicht, sich über die Reaktion des „Photopyridins" mit NaOH oder KOH eine ungefähre Vorstellung zu machen. Wird tief kaffeebraunes „Photopyridin"-Papier mit NaOH betupft, so färbt sich die Tüpfelstelle violett (rotviolett) (vgl. II. Mitt.); nach einiger Zeit verblaßt sie und nimmt eine gelblichbraune Farbe an:

(1)



I auf Papier kaffeebraun

II auf Papier (rot) violett



Auch der mit NaOH auftretende Umschlag nach Rotgelb des stark UV-bestrahlten Pyridins wird vielleicht durch Schema (1) verständlich.

Mit dem Befund Baumgartens (a. a. O.), daß der in wäßriger Lösung durch Säuren aus dem Na-Salz frei gemachte enol-Glutaconaldehyd sich unter Abscheidung eines schwärzlichen Niederschlags dunkel färbt, scheint die schon früher berichtete Beobachtung, daß durch Säuren die „Photopyridin"-Papiere grauschwarz-bläulich gefärbt werden (vgl. S. 45), im Einklang zu stehen.

Wird ein 24 Stunden lang UV-bestrahltes Pyridin mit einer konz. $BaCl_2$-Lösung versetzt, gut durchgeschüttelt und dann noch weiter verdünnt und stehen gelassen, so scheidet sich langsam ein feiner krystalliner Niederschlag (in sehr geringen Mengen) aus. Es dürfte sich um das Ba-Salz des Glutaconaldehyds handeln, das Baumgarten (a. a. O.) dargestellt hat. In vorliegendem Falle war die Menge zu einer Analyse unzureichend.

Die 2,3,4,5-Pyridin-tetracarbonsäure liefert, wenn ihre — heiß hergestellte — wäßrige Lösung bestrahlt wird, ein Photoprodukt (vgl. Tab. 3), das mit der heißen β-Naphthylaminhydrochloridlösung unter Bildung eines braunorangen Farbstoffs, der ausfällt, reagiert. Er läßt sich verhältnismäßig leicht isolieren[1]) wie folgt:

Etwa 0,2 g werden in heißem Wasser gelöst, filtriert und in einem Quarzkolben mit Rückflußkühler (um das Verdampfen des Wassers während der Bestrahlung zu verhindern) etwa 12 oder 14 Stunden lang UV-bestrahlt. Nach dieser Zeit ist die Lösung hellgelbbraun geworden. Von etwas ausgeschiedener Carbonsäure wird abfiltriert und zu der Lösung eine heiße

[1]) Ich hoffe, gelegentlich auch die Farbstoffbildung aus β-Naphthylamin und den Photoprodukten der anderen Pyridin-tetracarbonsäuren studieren zu können.

etwa 1 prozent. β-Naphthylaminhydrochloridlösung unter Rühren zugefügt. Dann wird bis zum Sieden erhitzt, wodurch sich der braunorange gefärbte Niederschlag etwas röter färbt. Filtriert wird durch ein gehärtetes quantitatives Filter, möglichst heiß, damit das unverbrauchte β-Naphthylaminhydrochlorid in Lösung bleibt. Der grünlich schimmernde Niederschlag wird 20 mal mit siedendheißem Wasser gewaschen und das Filter im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Das vollkommen trockne Filter wird in einem Glasschliffsoxhlet mit Petroläther (Fraktion 40—50°) möglichst erschöpfend extrahiert. Die Petrolätherlösung ist rubinrot gefärbt und liefert beim Eindunsten im Vakuum über Paraffin ein rotbraunes Pulver, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

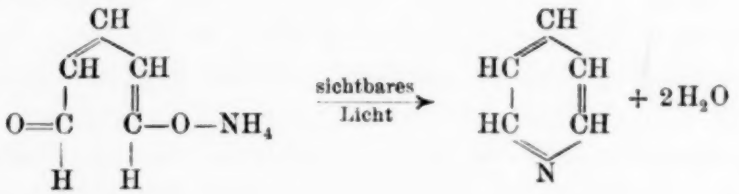
Der Farbstoff ist in Alkohol, Aceton, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Eisessig, Pyridin und Pyridin-Wassergemisch 1 : 1, mit durchwegs gelboranger Farbe (bei geringer Konzentration) bzw. mit roter bis rubinroter (bei hoher Konzentration) leicht löslich. Laugen lösen ihn nicht. Konz. Säuren, wie Salzsäure, bringen ihn z. T. mit violetter Farbe in Lösung. Vollständig wird er von konz. Schwefelsäure mit tief indigoblauer Farbe gelöst. Daraus ist er durch Wasserzugabe zum großen Teil wieder mit braunoranger Farbe fällbar.

Der in geringen Mengen erhaltene Farbstoff wurde mikroanalysiert. Die erhaltenen Werte differierten aber derart von den auf Grund meiner Ansichten über die Konstitution der Farbstoffe berechneten, daß eine weitere Analyse erst nach Reinigung möglich erschien. Diese Reinigung war undurchführbar, da zu wenig Substanz zur Verfügung stand. Bei der Berechnung wurde auch berücksichtigt, daß infolge der UV-Strahlenwirkung auf die Tetracarbonsäure aus einer oder zwei oder drei COOH-Gruppen CO_2 abgespalten werden könnte, obwohl dies weder in diesem Falle, noch bei den anderen Carbonsäuren eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Wird nach Baumgarten (a. a. O.) die Lösung des Na-Salzes des enol-Glutaconaldehyds mit Ammoniumacetat im Dampfstrom destilliert, so kann im Destillat Pyridin nachgewiesen werden. Offenbar bildet sich zuerst das NH_4-Salz (das „Photopyridin"), und aus diesem durch Austritt von $2H_2O$ das Pyridin. Durch Erhitzen des „Photopyridins" tritt eben-

falls Pyridingeruch auf, wie ich beobachten konnte (vgl. I. Mitt., a. a. O.). Diese leichte Überführbarkeit des „Photopyridins", d. h. also des Ammoniumsalzes des enol-Glutaconaldehyds in Pyridin, läßt die Empfindlichkeit der Photoprodukte des Pyridins und seiner Derivate sichtbarem Lichte gegenüber (vgl. S. 49) ganz besonders wesentlich erscheinen.

Denn es liegt wohl im Bereich der Möglichkeiten, daß die von Baumgarten zu einer Methode der Darstellung von 3-Halogen-pyridinen ausgearbeitete Umsetzung des Ammoniumsalzes des enol-Glutaconaldehyds[1]) nicht nur durch Wärmeenergie, sondern auch durch Lichtenergie bewirkt werden kann. Dafür spricht m. E. auch folgende, wiederholt gemachte Beobachtung: „Photopyridin"-Reagenzpapiere, die keinen Pyridingeruch aufweisen, zeigen einen solchen, wenn sie in einem verschlossenen Glasgefäß dem Tageslicht ausgesetzt wurden. Gleichzeitig nimmt ihre Amin-Reaktionsfähigkeit ab, ihre tief kaffeebraune Farbe wird hellgelb bis schwach gelbstichig. Untersuchungen über die Möglichkeit einer Photosynthese des Pyridins (die auch von pflanzenphysiologischem Interesse ist) nach dem Schema

(3) 

sind im Gange.

Ebenso solche, die die Gewinnung des Photoproduktes des Pyridins in analysierbaren Mengen zum Gegenstande haben, da nur auf diesem Wege die Natur des „Photopyridins" endgültig und exakt geklärt werden kann.

Zusammenfassung

1. Das Studium des qualitativen Nachweises primärer aromatischer Amine mittels „Photopyridin" wurde fortgesetzt; es konnte festgestellt werden, daß dieser Nachweis den Wert einer Gruppenreaktion hat.

---

[1]) P. Baumgarten, Ber. 58, 2018 (1925).

2. Die Pyridinhomologen und -Substitutionsprodukte geben im UV-Licht Photoprodukte, die ebenfalls befähigt sind, mit primären aromatischen Aminen unter Farbstoffbildung zu reagieren. In gewissen Fällen werden — in Abhängigkeit von den Substituenten — noch andere Photoprodukte gebildet.

3. Die „Photopyridin"-Bildung erfolgt nur in Gegenwart von Sauerstoff; Ozon und Wasserstoffsuperoxyd reagieren wohl mit Pyridin, jedoch nicht unter „Photopyridin"-Bildung. Das „Photopyridin" ist — höchstwahrscheinlich — identisch mit dem Ammoniumsalz des enol-Glutaconaldehyds, aus dem durch Kondensation mit den Aminen Farbstoffe entstehen. Die „Photopyridinfarbstoffe" sind demnach mit den bekannten „Pyridin"farbstoffen identisch.

4. Die Natur des „Photopyridins" kann natürlich nur durch Analysen klargestellt werden; Untersuchungen, die seine Darstellung in ausreichender Menge und ferner die Möglichkeit einer Pyridinphotosynthese aus dem Ammoniumsalz des enol-Glutaconaldehyds („Photopyridins") zum Gegenstande haben, sind im Gange.

Herrn Prof. H. Mark, Vorstand des I. Chem. Instituts der Universität in Wien und Herrn Prof. A. Kailan, Leiter der organischen Abteilung, sage ich für die gewährte Gastfreundschaft und vielfältige Unterstützung und das meinen Arbeiten entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle Dank. Ebenso zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Doz. Dr. A. Müller und Dr. K. Czadek.

Abkömmlinge des Amino-5-tetrazols

Von **R. Stollé** und **O. Roser**[1])

(Eingegangen am 8. September 1933)

Pikrylamino-5-tetrazol

Gleichmolekulare Mengen Pikrylchlorid und Amino-5-tetrazol wurden mit Eisessig etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die sich schon während des Siedens, dann beim Erkalten abscheidenden Krystalle stellen, aus Eisessig umkrystallisiert, ein hellgelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 224° dar. Das gleiche Produkt wurde auch gewonnen, wenn ein inniges Gemisch kleinerer Mengen von Aminotetrazol und Pikrylchlorid kürzere Zeit unter Durcharbeiten auf etwa 110° erhitzt wurde.

2,066 mg Subst.: 0,686 ccm N (22°, 743 mm).

$C_7H_4O_6N_8$ Ber. N 37,57 Gef. N 37,83

Kaum in Äther, leicht in Aceton, schwer in Wasser und Alkohol löslich.

Reagiert deutlich sauer, löst sich leicht in Alkalien und Soda mit braunroter Farbe. Die gelb gefärbte wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen braungelblichen Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure heller wird, aber nicht in Lösung geht. Die heiße Lösung von Pikrylaminotetrazol fällt, zu überschüssiger wäßriger Kupferacetatlösung gesetzt, ein grünlich gefärbtes Pulver aus, während sich das Bleisalz durch Versetzen einer Lösung von Pikrylaminotetrazol (kleiner Überschuß dieses) in Soda mit heißer Bleiacetatlösung in goldgelben Blättchen ausscheidet. Letztere lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Die beiden Salze detonieren bei Schlag oder Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen, sind aber für Verwendung in Zündhütchen oder als Initialzünder in Sprengkapseln anscheinend ungeeignet.

[1]) Dies. Journ. [2] **136**, 314 (1933).

Silbersalz des Pikrylaminotetrazols

Die Lösung von Pikrylaminotetrazol in heißem Eisessig wurde mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat in ganz geringem Überschuß versetzt. Der abgeschiedene, mit verdünnter Salpetersäure, Wasser und Alkohol gewaschene gelbe Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet. Wesentlich zur Darstellung des reinen Salzes ist, daß in schwach saurer Lösung gearbeitet wird.

Um bei der Silberbestimmung eine Verpuffung zu vermeiden, wurde zunächst verschiedentlich mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad eingedampft.

3,472 mg Subst.: 0,825 ccm N (20°, 760 mm). — 0,2371 g Subst.: 0,0631 g Ag.

$C_7H_3O_6N_8Ag$	Ber. N	27,89	Ag	26,98
	Gef. „	27,68	„	26,61

Das Silbersalz ist nicht in Salpetersäure, schwer in Ammoniak löslich; es detoniert lebhaft bei Schlag oder beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen.

Dinitro-2,4-phenylamino-5-tetrazol

Gleichmolekulare Mengen von Chlor-1-dinitro-2,4-benzol und Aminotetrazolnatrium wurden in reichlich Xylol unter lebhaftem Rühren im Luftbad 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das sich in ganz schlechter Ausbeute an den Wandungen festsetzende Umsetzungsprodukt wurde nach Abgießen der Flüssigkeit in verdünnter Natronlauge gelöst. Der auf Zusatz von Salzsäure ausfallende Niederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Feines braunrotes Pulver, das bei 174° u. Zers. schmilzt.

2,840 mg Subst.: 0,974 ccm N (21°, 745 mm).

$C_7H_5O_4N_7$	Ber. N	39,05	Gef. N 39,03

Schwer in heißem Wasser, kaum in Äther, schwer auch in heißem Alkohol, leicht in Alkalien mit braunroter Farbe löslich.

Der Versuch, Chlordinitrobenzol mit Aminotetrazol durch langes Kochen in Eisessig umzusetzen, führte nur zu Acetylaminotetrazol.

Heidelberg.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 139, Heft 3—4 9. Januar 1934

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über Struktur und Umlagerung von N-Acyl-pyrazolen

von **K. v. Auwers** und **K. Dietrich**

(Eingegangen am 26. Oktober 1933)

Während Indazole und Tetrahydro-indazole in der Regel 2 Reihen von N-Acyl-derivaten bilden, deren Konstitution, Stabilitätsverhältnisse und Umlagerung mit Sicherheit erforscht werden konnten, ist dies bei Pyrazolen bisher nur in vereinzelten Fällen gelungen. In früheren Arbeiten[1]) sind die Schwierigkeiten, die hier der Strukturbestimmung entgegenstehen, und die verschiedenen Versuche zu ihrer Überwindung eingehend dargelegt worden. Zum Schluß wurde an einem Beispiel gezeigt[2]), daß eine neue Methode anscheinend bessere Erfolge verspreche, und eine nähere Untersuchung in Aussicht gestellt. Über deren Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

Ein Verfahren zur Darstellung von Acyl-pyrazolen beruht darauf, daß man β-Keto-aldehyde oder β-Diketone mit einem Acyl-hydrazin kondensiert und das entstandene Hydrazon durch vorsichtige Wasserentziehung in ein Pyrazol überführt.

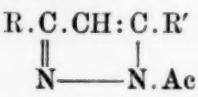
$$\mathrm{R.CO.CH_2.CO.R'} \longrightarrow \mathrm{R.CO.CH_2.C(=N.Ac).R'} \longrightarrow \mathrm{R.C{:}CH.C(=N.Ac){-}N}$$

Ist das Endprodukt verschieden von der Verbindung, die man durch Acylierung des betreffenden Pyrazols erhält, so besteht über die Konstitution der Isomeren kein Zweifel, denn

[1]) Vgl. besonders Auwers u. Cauer, dies. Journ. [2] **126**, 146, 177 (1930).

[2]) Auwers u. Wolter, a. a. O., S. 156, 175.

da die des ersten aus dessen Bildungsweise hervorgeht, bleibt für das zweite nur die Formel



übrig.

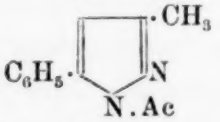
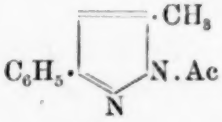
Sind dagegen die auf beiden Wegen gewonnenen Produkte identisch, so muß der Bau des Körpers durch besondere Versuche ermittelt werden, denn die Gleichheit kann entweder dadurch verursacht sein, daß die Acylierung des Pyrazols an einem anderen Stickstoffatom stattgefunden hat als im ersten Fall, oder darauf, daß beim Ringschluß des Hydrazons der Säurerest an das benachbarte Stickstoffatom gewandert ist.

Der wesentliche Fortschritt gegenüber den früheren Arbeiten besteht darin, daß im Phosphoroxychlorid ein Mittel gefunden wurde, das schon bei tiefer Temperatur jene Hydrazone in Pyrazole überzuführen vermag, auch solche, die anderen Versuchen zur Wasserabspaltung widerstanden hatten. Näheres findet sich darüber im experimentellen Teil.

Am eingehendsten haben wir uns mit den Derivaten des Benzoyl-acetons und des aus ihm entstehenden 3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazols beschäftigt.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen, ihre Schmelzpunkte und ihre Beziehungen zueinander.

Tabelle I

Ac		
$CO.CH_3$	45,5—46,5°	41°
$CO.CH_2.CH_3$	33—34°	77—78,5°
$CO.CH_2.CH_2.CH_3$	34—35,5°	72—72,5°
$CO.CH_2.C_6H_5$	104,5—105,5°	58—59,5°
$CO.OC_6H_5$	65—66°	73,5—74,5°
$CO.C_6H_5$	88—90°	83—84°
$CO.C_6H_4.CH_3$ (o-)	63—65°	36,5—37,5°
$CO.C_6H_4.CH_3$ (m-)	79—80°	56—57°
$CO.C_6H_4.CH_3$ (p-)	83—85° ?	68—70°
$CO.C_6H_4.NO_2$ (o-)[1]	157—157,5°	107—108°
$CO.NH_2$	—	154—156°

[1]) Auwers u. Wolter, a. a. O.

Die Körper der ersten Spalte entstanden, mit einer — gleich zu besprechenden — Ausnahme, aus den Hydrazonen. Der Kürze halber mögen sie, wie früher, als 1-Derivate bezeichnet werden. Daß sie verschieden sind von den durch Acylierung der Pyrazole erhaltenen Verbindungen, geht ohne weiteres aus den Schmelzpunkten hervor. Auch wo zwei Isomere bei naheliegenden Temperaturen schmolzen, ergab die Mischprobe ihre Verschiedenheit. Die 1-Derivate besitzen geringere Beständigkeit als die 2-Isomeren, denn sie gehen bei höherer Temperatur — am besten durch Sieden im Vakuum — in diese über. Diese Umlagerung konnte bei sämtlichen 1-Derivaten durchgeführt werden; nur beim p-Toluyl-derivat mißlang der Versuch, weil der Säurerest sich abspaltete. Eine Beziehung zwischen Stabilität und Höhe des Schmelzpunktes besteht ersichtlich nicht. Die Identität der Umlagerungsprodukte mit den durch Acylierung der Pyrazole gewonnenen Vergleichspräparaten wurde in jedem Fall einwandfrei festgestellt.

Bei den Acyl-indazolen wurde beobachtet, daß die Reste der verschiedenen Säuren in den labilen Formen sehr ungleich fest am Stickstoff haften, und daher die Umlagerung dieser Substanzen in die stabilen mit verschiedener Leichtigkeit erfolgt.[1]) Da die Acyl-pyrazole bei unseren Versuchen zur Umwandlung regelmäßig auf recht hohe Temperaturen erhitzt wurden, konnten feinere Unterschiede in der Beständigkeit nicht bemerkt werden. Immerhin deuten Beobachtungen bei der Überführung der Hydrazone in Pyrazole darauf hin, daß für diese Acyl-verbindungen ähnliches gilt. Während nämlich in der Regel dieser Prozeß unter den eingehaltenen Bedingungen — Einwirkung von Phosphoroxychlorid bei 0° — sehr glatt verläuft, waren beim Propionyl- und Butyryl-derivat die Ausbeuten mäßig, weil aus einem Teil des Materials der Säurerest abgespaltet wurde. Auffallenderweise war dies bei der Acetyl-verbindung nicht der Fall, obwohl der Essigsäurerest im allgemeinen zu den weniger fest haftenden Radikalen gehört.

Eine Überraschung bot die Benzoyl-verbindung. Aus dem Hydrazon entstand nämlich bei mehrfach wiederholten Versuchen stets derselbe Körper, den man bei der Benzoy-

[1]) Vgl. Ann. Chem. **438**, 4 (1924); **451**, 283 (1927).

lierung des Pyrazols erhielt. Da nicht anzunehmen war, daß in diesem Fall die Acylierung anders verlaufe als in allen anderen, blieb nur die Erklärung übrig, daß der Säurerest trotz der tiefen Temperatur während der Reaktion an das andere Stickstoffatom übergetreten sei.

Um dies zu prüfen, kondensierte man den A- und B-Methyläther des Benzoyl-acetons mit Benzoyl-hydrazin. Auf Grund der Erfahrungen über den Verlauf von Reaktionen zwischen Diketonen und Hydrazinen war zu erwarten, daß sich diese Kondensationen folgendermaßen abspielen würden:

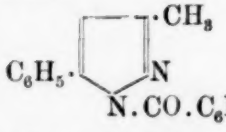
A. $C_6H_5.CO.CH{:}C(OCH_3).CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.C(OCH_3).CH_3$
$C_6H_5.CO.NH.NH$

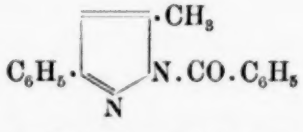
B. $C_6H_5.C(OCH_3){:}CH.CO.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3).CH.C.CH_3$
$C_6H_5.CO.NH.N$

Im ersten Fall spaltete das Kondensationsprodukt erwartungsgemäß sofort Methylalkohol ab und ging dadurch in das gleiche Benzoyl-hydrazon über, das aus dem freien Diketon erhalten worden war. Bei der Behandlung dieses Hydrazons mit Phosphoroxychlorid entstand ein Benzoyl-pyrazol vom Schmp. 83—84°.

Auch das Derivat des B-Äthers, das an sich hätte beständig sein können, verlor sogleich Methylalkohol und verwandelte sich direkt in ein benzoyliertes Pyrazol. Dieser Körper schmolz bei 88—90°, war nicht identisch mit der Verbindung vom Schmp. 83—84°, ließ sich aber durch Erhitzen leicht in diese verwandeln.

Dieses freiwillig entstandene Benzoyl-derivat kann nur der Körper I sein; dem Isomeren kommt demnach die Formel II zu. Dessen Bildung vollzieht sich also unter Verschiebung des Säurerestes, die durch die umlagernde Wirkung des Phosphoroxychlorids oder der bei dem Prozeß auftretenden Salzsäure bewirkt wird.

I 

II 

Diese Beweglichkeit des sonst verhältnismäßig fest haftenden Restes ist um so merkwürdiger, als sie beim o- und m-

Toluyl nicht wiederkehrt, denn man konnte aus den betreffenden Hydrazonen ohne jede Schwierigkeit die 1-Acyl-pyrazole gewinnen, die sich dann weiter in die 2-Isomeren überführen ließen. p-Toluyl ist allerdings wieder lockerer gebunden, denn beim Versuch, die 1-Verbindung umzulagern, verlor sie den Säurerest.

Ebenso wie Benzoyl verhält sich die Carbonamid-Gruppe. Das von Posner[1]) aus Benzoyl-aceton und Semicarbazid erhaltene Pyrazol-derivat vom Schmp. 154—155° wurde von ihm natürlicherweise als das 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol-1-carbonamid angesehen. Der gleiche Körper bildete sich aber, als wir das salzsaure Salz des Pyrazols mit Kaliumcyanat umsetzten, eine Reaktion, bei der nach Analogien mit Sicherheit das 3-Phenyl-5-methyl-pyrazol-1-carbonamid zu erwarten ist. Beim Übergang des — nicht isolierten — Hydrazons in das Pyrazol tritt also die Carbonamidgruppe zum 2-Stickstoff über.

Im Gegensatz zu der Umlagerung des Benzoyl-derivates überrascht diese Isomerisierung nicht, denn es ist bereits in mehreren Fällen festgestellt worden, daß jenes Radikal mit besonderer Leichtigkeit wandert.[2])

Versuche, Acyl-hydrazone des Oxymethylen-acetons in acylierte 3(5)-Methyl-pyrazole überzuführen, sind bereits früher angestellt worden.[3]) In ihrer Mehrzahl hatten sie zu keinen entscheidenden Ergebnissen geführt, jedoch war es gelungen, ein labiles 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid zu gewinnen und in das stabile „2-Derivat", das 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid umzulagern.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche ergaben sich ähnliche Schwierigkeiten wie bei den früheren. Es soll hierauf nicht näher eingegangen werden. Erfolg hatte man mit dem o-Nitrobenzoyl-hydrazon des Oxymethylen-acetons, denn dieses lieferte bei der Wasserabspaltung glatt ein o-Nitrobenzoyl-derivat des Methyl-pyrazols, das von dem bereits bekannten, aus dem Pyrazol und o-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen, verschieden war, bei höherer Temperatur aber in dieses überging.

[1]) Ber. **34**, 3983 (1901).

[2]) Vgl. z. B. dies. Journ. [2] **110**, 243 ff. (1925); Ber. **58**, 2072 (1925); Ann. Chem. **453**, 211 (1927).

[3]) Auwers u. Daniel, dies. Journ. [2] **110**, 239 (1925).

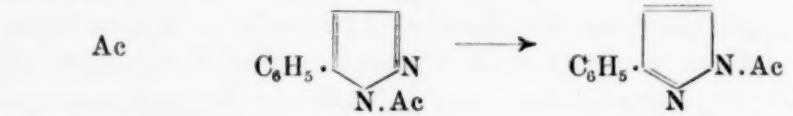
Darnach bestehen folgende Beziehungen:

Ac		
$CO.C_6H_4.NO_2$ (o-)	130°	120°
$CO.NH_2$	117—119°	127—128°

Auch die früher dargestellten Acylverbindungen des Methyl-pyrazols: das Acetyl- und Benzoyl-derivat, sowie das N-Carbonsäurechlorid, dürfen nunmehr mit Sicherheit als „2-Derivate", d. h. als 1,3-Verbindungen betrachtet werden.

Der Unterschied in der Haftfestigkeit der einzelnen Reste kommt bei den beiden oben formulierten Isomerenpaaren besonders deutlich zum Ausdruck. Denn während, wie früher berichtet wurde, das 1,5-Carbonamid durch siedendes Toluol binnen 5 Minuten glatt in das 1,3-Isomere verwandelt wird, konnte selbst durch andauerndes Siedenlassen die o-Nitrobenzoyl-verbindung vom Schmp. 130° nicht vollständig in das niedrigerschmelzende Derivat umgelagert werden. Der Unterschied in der Beständigkeit dieser beiden Isomeren ist also wegen der großen Haftfestigkeit dieses Säurerestes nur gering.

Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den Derivaten des 3(5)-Phenyl-pyrazols. Bekannt war bereits, daß von den isomeren N-Carbonamiden das 1-Derivat labil ist und leicht in das stabile 2-Derivat übergeht.[1]) Neu dargestellt wurden über die entsprechenden Hydrazone des Oxymethylen-acetophenons die 1,5-Formen des N-Carbonsäure-äthylesters und des o-Nitrobenzoyl-derivates. Beide Substanzen gingen bei hoher Temperatur in die beständigen „2-Derivate" über, von denen Vergleichspräparate durch Acylierung des Phenylpyrazols gewonnen wurden.

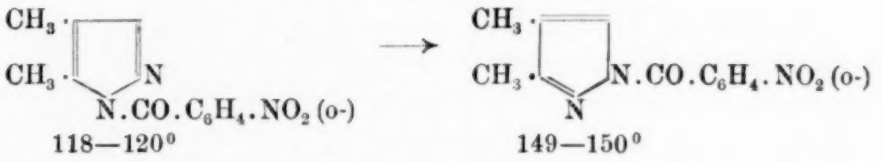


Ac		
$CO.C_6H_4.NO_2$ (o-)	151—152°	107,5—108,5°
$CO.OC_2H_5$	58—59°	Öl; Sdp.$_{13}$ 192°
$CO.NH_2$	133—134°	142—143°

[1]) Auwers u. Ottens, Ber. 58, 2072 (1925).

Auch hier ist der Grad von Beständigkeit der labilen 1-Derivate sehr ungleich, denn das Carbonamid geht schon in siedendem Benzol rasch in das 2-Isomere über, während es bei der o-Nitro-benzoyl-verbindung hierzu hoher Temperatur bedarf, doch ist in diesem Fall auch bei ihr die Umlagerung vollständig.

Von den Acyl-derivaten des 3(5),4-Dimethyl-pyrazols wurden bis jetzt nur die o-Nitrobenzoyl-derivate untersucht. Die durch direkte Acylierung gewonnene Verbindung war verschieden von der Substanz, die man aus dem o-Nitrobenzoyl-hydrazon des Oxymethylen-äthyl-methyl-ketons und Phosphoroxychlorid erhielt. Wenn auch aus Mangel an Material die Umlagerung des zweiten Körpers in den ersten noch nicht durchgeführt werden konnte, unterliegt es doch keinem Zweifel, daß die Stabilitätsverhältnisse dieser Acylderivate denen des 3(5)-Methyl-pyrazols entsprechen werden.[1])



Wesentlich andere Verhältnisse wurden dagegen bei den Acyl-derivaten des 3(5)-Methyl-pyrazol-5(3)-carbonsäureesters gefunden. Aus dem o-Nitrobenzoyl-hydrazon des Aceton-oxalesters entstand durch Wasserabspaltung dieselbe Verbindung vom Schmp. 107°, die man aus dem genannten Ester und o-Nitrobenzoyl-chlorid erhielt. Ebenso erwiesen sich die auf entsprechenden Wegen gewonnenen Präparate des öligen N-carbonsäureesters als identisch, wie die folgende Zusammenstellung ihrer physikalischen Konstanten zeigt.

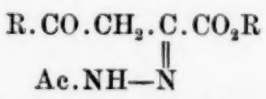
Art der Darstellung	$Sdp._{12}$	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
durch Ringschluß	173°	1,173	1,491	−0,31	−0,31	+4%
durch Acylierung	176°	1,171	1,492	−0,19	−0,20	+4%

Endlich stimmte auch das aus dem salzsauren Salz des Pyrazols und Kaliumcyanat erhaltene N-Carbonamid vom

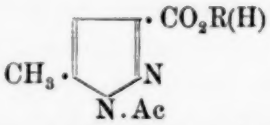
[1]) Die Untersuchung der Acylverbindungen des 3,4-Dimethyl-pyrazols soll fortgesetzt werden.

Schmp. 131° mit dem bereits früher[1]) aus Aceton-oxalester und Semicarbazid dargestellten Körper überein.

Es ist seinerzeit bewiesen worden, daß bei der Umsetzung von Acylhydrazinen mit Aceton-oxalester und analogen Derivaten des Oxalesters der Angriff an dem Carbonyl neben der Estergruppe erfolgt, die entstehenden Hydrazone also dem allgemeinen Schema

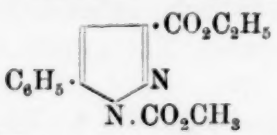


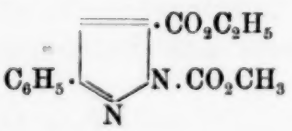
entsprechen.[1]) Da nun eine Wanderung des überaus fest haftenden Restes der o-Nitrobenzoesäure beim Ringschluß kaum in Frage kommt, ergibt sich für die N-Acyl-derivate des Methyl-pyrazol-carbonsäureesters und der freien Säure die allgemeine Formel



Schließlich wurden noch entsprechende Versuche mit dem Acetophenon-oxalester und dem 3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäureester angestellt. Bei der Darstellung der Acyl-hydrazone traten Schwierigkeiten auf (vgl. experim. Teil), doch gelang die Gewinnung eines gut charakteristischen Carbomethoxy-hydrazons, das durch Austritt von Wasser einen N-Carbonsäuremethylester vom Schmp. 80—81° lieferte. Denselben Körper erhielt man, als man das Pyrazol mit Chlorameisensäure-methylester kochte.

Nach ihrer ersten Bildungsweise sollte man der Verbindung die Formel I erteilen, jedoch muß man mit der Möglichkeit einer Wanderung der Estergruppe bei der Kondensation in Betracht ziehen. Die spektrochemischen Konstanten des Körpers (vgl. unten) lassen vorläufig keine sichere Entscheidung zu, sprechen aber eher für Formel II, die auch aus einem anderen, hier nicht näher zu erörternden Grunde den Vorzug verdient. Sie mag daher — mit Vorbehalt — einstweilen der Substanz beigelegt werden.

I 

II 

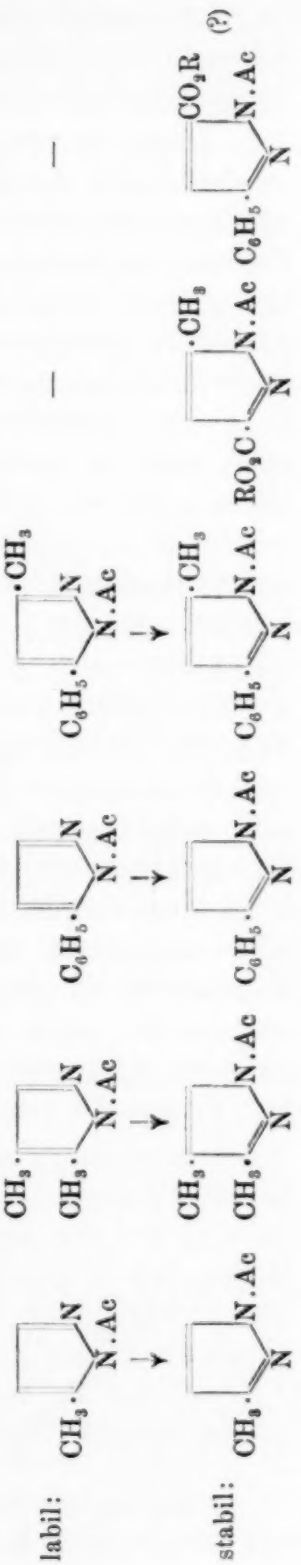
[1]) Dies. Journ. [2] **126**, 153, 163 (1930).

Man hatte gehofft, wie in analogen Fällen die Struktur des Körpers mit Hilfe der V. Meyerschen Esterifizierungsregel bestimmen zu können, indem man ihn in 4-Stellung bromierte und dann prüfte, ob sich das Produkt mit 3 prozent. alkoholischer Salzsäure verestern ließe. Es war jedoch nicht möglich, Brom in der gewünschten Weise einzuführen. Umgekehrt setzte sich die freie Brom-phenyl-pyrazol-carbonsäure nicht in normaler Weise mit Chlorameisensäure-methylester um. Ähnlichen Hindernissen war man seinerzeit bei der entsprechenden Methyl-pyrazol-carbonsäure begegnet.[1])

Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen über Struktur und Stabilitätsverhältnisse von Acyl-pyrazolen läßt sich in nebenstehender Übersicht zusammenfassen.

Die Tabelle führt zu dem Schluß, daß in erster Linie der elektrochemische Charakter der Substituenten darüber entscheidet, welches der beiden Isomeren eines Acyl-pyrazols jeweils stabil oder labil ist. Bei den Abkömmlingen des Phenyl- und Methyl-phenyl-pyrazols, sowie des Methyl-pyrazol-carbonsäureesters ist es ohne weiteres klar, daß der negative Säurerest von dem gleichfalls negativem Substituenten fortstrebt.

Neben einem Phenyl vermag sich der Säurerest — in den labilen Formen — zu halten; neben einer Estergruppe



[1]) Dies. Journ. [2] 124, 148 (1930).

ist dies anscheinend schwerer möglich, da es bis jetzt nicht gelungen ist, ein derartiges Acylderivat des Methyl-pyrazol-carbonsäureesters zu gewinnen.

Gegen die hier ausgesprochene Regel könnte eingewendet werden, daß in den labilen 1-Acyl-5-methyl-pyrazolen der Säurerest sich neben einem „positiven" Methyl befindet, also in dieser Stellung verharren sollte. Es ist jedoch schon bei anderer Gelegenheit darauf hingewiesen worden, daß Alkyle keineswegs allgemein „positiver" als Wasserstoff sind, vielmehr als „negative" Substituenten wirken können.[1]) Nur ist der Unterschied im elektrochemischen Charakter zwischen Alkylen und Wasserstoff nicht so groß wie zwischen diesem und Arylen; daher lagern sich die 1-Derivate des Phenyl-pyrazols leichter um als die des Methyl-pyrazols, wie besonders das Beispiel der o-Nitrobenzoyl-verbindungen zeigt. Denn im Gegensatz zu den Phenylderivaten ist der Unterschied in der Beständigkeit bei den Abkömmlingen des Methyl-pyrazols entsprechend der größeren Verwandtschaft von Methyl und Wasserstoff so gering, daß sich die Umlagerung der labilen Form nur schwer vollzieht.

Dazu stimmt die früher beobachtete Tatsache, daß von den beiden strukturisomeren N-o-Nitrobenzoyl-verbindungen des 3(5)-Chlor-5(3)-phenyl-pyrazols sich bisher keine in die andere überführen ließ.[2]) Chlor und Phenyl sind beide „negativ"; daher ist offenbar auch in diesem Fall der Unterschied in der Beständigkeit der beiden Formen nicht ausgeprägt. Auch die Beziehungen der beiden Acetyl-derivate jenes Pyrazols zueinander konnten noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Der zweite Faktor, von dem die Beständigkeit der acylierten Pyrazole abhängt, ist, wie schon bemerkt, die Haftfestigkeit der einzelnen Acyle. Im allgemeinen gilt die Regel, daß aliphatische Säurereste loser gebunden sind als aromatische, doch kommen ohne ersichtlichen Grund Ausnahmen vor, wie z. B. die verhältnismäßig feste Bindung des Acetyls und die auffallend lockere des Benzoyls im Methyl-phenyl-pyrazol. Nur die Tatsache, das o-Nitrobenzoyl besonders

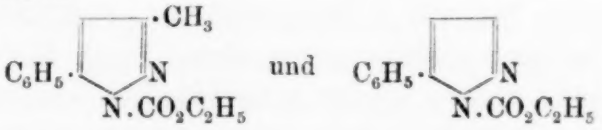
[1]) Ber. **56**, 726 (1923).
[2]) Auwers u. H. Mauss, dies. Journ. [2] **110**, 217 (1925).

schwer, die Carbonamid-Gruppe besonders leicht wandert, wurde bis jetzt durch alle Versuche bestätigt.

Bei der Bildung von Acyl-pyrazolen aus acylierten Hydrazonen ist die Struktur der Pyrazole durch die Art ihrer Entstehung im allgemeinen zwangsläufig gegeben. Nur wenn die abstoßende Kraft eines Substituenten die Haftfestigkeit des Säurerestes zu überwinden vermag, kommt es zu einer freiwilligen Umlagerung des labilen primären Produktes in das stabile Isomere. Bei der direkten Acylierung eines Pyrazols wird dagegen von vornherein diejenige Verbindung entstehen, deren Struktur dem Spiel der Kräfte im Molekül entspricht. Die gleichzeitige Bildung von Isomeren wird nur dann stattfinden, wenn verschiedene dieser Kräfte sich ungefähr das Gleichgewicht halten.

Den vorstehenden Betrachtungen liegt die übliche Anschauung zugrunde, daß in den Stammpyrazolen das Wasserstoffatom der Iminogruppe beweglich ist, d. h. im einfachsten Fall zwischen den beiden Stickstoffatomen hin und her pendelt. Man kann sich jedoch auch vorstellen, daß jenes Wasserstoffatom durch den Einfluß vorhandener Substituenten in einer bestimmten Lage festgehalten, oder wenigstens seine Entfernung aus dieser Lage mehr oder weniger erschwert wird. Dann könnte die Konstitution der durch direkte Acylierung entstehenden Verbindungen bereits durch die Struktur der Ausgangskörper bedingt sein. An anderer Stelle soll auf diese Möglichkeit näher eingegangen werden.

Von Einzelbeobachtungen sei noch erwähnt, daß die Verbindungen

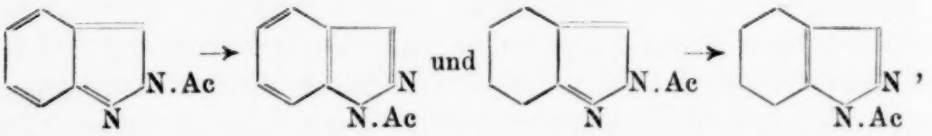


in je zwei verschiedenen Formen auftreten können. Die erste Substanz erhielt man aus dem zugehörigen Hydrazon anfangs in Form kleiner Nadeln, die bei 50—52° schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch bei mehrfachem Umkrystallisieren beibehielten. Ebenso veränderte sich der Körper nicht, wenn man ihn $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzte oder $^1/_2$—1 Stunde in Benzol, Toluol oder Xylol kochte. Als man

aber neue Mengen der Substanz auf dem gleichen Wege darstellte, entstand ein Produkt vom konstanten Schmp. 65—66° und so auch bei späteren Versuchen. Das erste Präparat des 1-Carbäthoxy-5-phenyl-pyrazols schmolz konstant bei 37—39°, alle späteren hatten dagegen den Schmp. 58—59°. Vermutlich verhinderten in beiden Fällen Keime der stabilen Form die Wiedergewinnung der labilen, jedoch konnte auch zu Beginn eines neuen Semesters die Verbindung vom Schmelzpunkt 37—39° nicht wiedererhalten werden.

Ähnliche Erscheinungen sind schon mehrfach bei Indazol- und Pyrazol-derivaten beobachtet worden. Was zu dieser merkwürdigen Isomerie zur Zeit vom Standpunkt des Chemikers und des Physikochemikers aus gesagt werden kann, wurde vor einigen Jahren an anderer Stelle dargelegt.[1])

Von einem eingehenden Vergleich der acylierten Pyrazole mit den entsprechenden Verbindungen der Indazol- und Tetrahydro-indazol-Reihe soll hier abgesehen werden. Nur eine bemerkenswerte Tatsache sei hervorgehoben! Für die relative Beständigkeit der Acylderivate des Indazols und Tetrahydroindazols gelten allgemein die Schemata:



d. h. der Säurerest wandert zum Sechsring hin. Im Methyl- und Dimethyl-pyrazol vollzieht sich die Verschiebung dagegen in umgekehrter Richtung, nämlich von den Substituenten des Pyrazolrings hinweg. Der Gegensatz zwischen Indazol- und Pyrazol-derivaten braucht nicht aufzufallen, denn der an den Pyrazolring angeschweißte ungesättigte Ring kann selbstverständlich eine andere Wirkung ausüben als eine oder zwei Alkylgruppen. Dagegen sollte man von den Abkömmlingen des Tetrahydro-indazols dasselbe Verhalten erwarten wie von denen des Pyrazols, denn auf Grund mannigfacher Beobachtungen ist man gewohnt, eine cyclisch angefügte gesättigte Seitenkette als gleichwertig mit zwei, in gleicher Stellung befindlichen Alkylen anzusehen. Es liegt nahe, den Grund des

[1]) Auwers u. Schaum, Ber. 62, 1671 (1929).

hier auftretenden Unterschiedes in der ungleichen Beweglichkeit der cyclischen und acyclischen Substituenten, von denen nur der zum Stickstoff ortho-ständige in Betracht kommen dürfte, zu suchen. Jedoch müssen zunächst die Derivate des 4,5-Dimethyl-pyrazols genauer untersucht werden.

Spektrochemische Strukturbestimmung.

Um die Richtigkeit der Formeln, die auf chemischem Wege für die in dieser Arbeit behandelten Acyl-pyrazole abgeleitet wurden, zu bekräftigen, untersuchte man einige Abkömmlinge des Phenyl- und des Methyl-phenyl-pyrazols auch spektrochemisch. Nach der seinerzeit festgestellten Regel[1]), daß C-Phenyl-pyrazole mit der Atomgruppierung $C_6H_5.C{=}N-$ regelmäßig höhere Exaltationen besitzen als die Isomeren mit der Gruppe $C_6H_5.C{-}NR-$, läßt sich die Struktur von Acylderivaten solcher Pyrazole spektrochemisch eindeutig bestimmen. Die $E\Sigma$-Werte einer Anzahl solcher Beobachtungsreihen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Wie man sieht, unterscheiden sich die aus den Hydrazonen gewonnenen N-Carbäthoxyderivate des Phenyl- und des Methyl-phenyl-pyrazols optisch scharf von den durch Acylierung der Pyrazole oder durch Umlagerung entstandenen Isomeren, und die Konstanten lassen keinen Zweifel darüber, daß in den ersteren das Acyl sich in Nachbarschaft vom Phenyl, in den anderen dagegen fern von ihm befindet. Die Ergebnisse der chemischen und der spektrochemischen Untersuchung stimmen also überein.

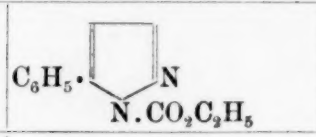
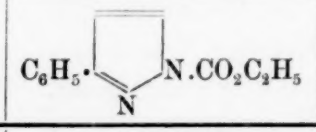
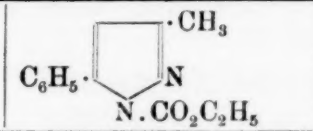
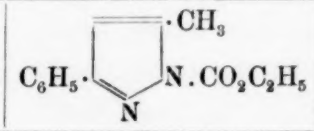
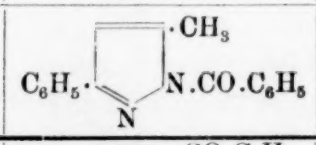
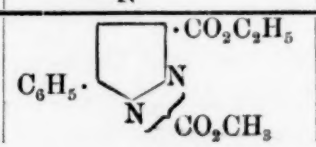
Weiter ergibt sich aus den hohen Exaltationen der Benzoyl-verbindung, daß sie tatsächlich zur Gruppe der „2-Derivate“ gehört, d. h. daß der Säurerest sich nicht neben dem Phenyl befindet. Damit wird bestätigt, daß beim Ringschluß des betreffenden Hydrazons eine Wanderung des Benzoyls stattfindet.

Auch die beiden o-Toluyl- und die beiden m-Toluylderivate des Methyl-phenyl-pyrazols wurden optisch untersucht, jedoch vorläufig ohne befriedigenden Erfolg. Ob die hohe Versuchstemperatur in einem Fall, die Anwendung

[1]) Auwers u. W. Ernst, Ztschr. physik. Chem. **122**, 225 (1926).

von α-Methyl-naphthalin als Lösungsmittel im anderen schädlich war, muß noch geprüft werden.

Daß die bisher gefundenen Konstanten des N-Carbomethoxy-phenyl-pyrazol-carbonsäureesters keinen sicheren Aufschluß über seine Struktur geben, wurde schon bemerkt. Auch hier sind weitere Versuche nötig.

Nr.	Substanz	t°	E Σ_α	E Σ_D	E ($\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$) in %	E Σ_D^{20}	Bemerkungen
1		78,4	+0,66	+0,84	+22	+0,6	Aus dem Hydrazon (Präp. vom Schmp. 58[1])
2a		18,1	+1,02	+1,12	+47	+1,1	Früh. Beobachtungen[1])
b		19,0	+1,15	+1,22	+55	+1,2	Aus dem Pyrazol
c		77,5	+1,21	+1,27	+50	+1,0	Durch Umlagerung
3		78,6	+0,70	+0,73	+31	+0,5	Aus dem Hydrazon
4a		100,3	+1,51	+1,54	+48	+1,2	Früh. Beobachtungen[1])
b		100,5	+1,37	+1,42	+46	+1,1	Aus dem Pyrazol
5		99,7	+1,49	+1,60	+56	+1,1	Aus dem Pyrazol
6		20,1	+0,72	+0,85	+44	+0,7	In α-Methyl-naphthalin[2])

Experimenteller Teil

Der Aufbau der Hydrazone geschah stets in der Weise, daß man äquimolekulare Mengen der Ketone und Acylhydr-

[1]) Dies. Journ. [2] **126**, 180, 194f. (1930). — Die jetzt berechneten EΣ-Werte weichen von den früheren etwas ab, weil zur Berechnung der theoretischen Werte der Molrefraktion und -Dispersion ein neuer Wert für N^{-COOR} benutzt wurde.

[2]) Ztschr. physik. Chem. **122**, 222, 244f. (1926). — Wegen der Abweichung der EΣ-Werte, vgl. Anmerk. 1.

azine in konz. alkoholischer Lösung 3—4 Stunden bei 40° bis 50° stehen ließ. Hatten sich die Kondensationsprodukte nicht ausgeschieden, so engte man die Flüssigkeit ein.

Zur Umwandlung in die Pyrazole trug man die trocknen Hydrazone allmählich unter Kühlung in die etwa 10fache Menge Phosphoroxychlorid ein, ließ die Lösung 1 Tag bei 0° stehen und gab sie dann vorsichtig auf fein zerteiltes Eis. In den meisten Fällen schieden sich die Acyl-pyrazole fast schmelzpunktrein aus.

Die Acylierung der Pyrazole geschah meist nach der Pyridinmethode. Man ließ dabei das Gemisch erst 1 Stunde in Eis, dann eine weitere bei Zimmertemperatur stehen und arbeitete dann auf. Nur die N-Carbonsäureester wurden durch Kochen der Pyrazole mit dem betreffenden Chlorameisensäureester gewonnen.

Zur Umlagerung der labilen Acyl-derivate in die stabilen ließ man die ersteren 15—20 Minuten unter vermindertem Druck sieden und destillierte dann über.

Im folgenden werden von jedem Keton erst dessen Acylhydrazone und dann die isomeren Pyrazol-derivate aufgeführt. Den rationellen Namen der Acyl-pyrazole ist in Klammern die im theoretischen Teil benutzte Bezeichnung beigefügt.

Derivate des Benzoyl-acetons

Acetyl-hydrazon. Das Rohprodukt schied sich in rhombischen Tafeln vom Schmp. 114—116° aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther lag der Schmelzpunkt konstant bei 117—118°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1652 g Subst.: 18,7 ccm N (14°, 739 mm).

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 12,8 Gef. N 12,9

Propionyl-hydrazon. Schmp. 87—88°. Kleine Nädelchen aus Benzin. Leicht löslich.

0,0907 g Subst.: 9,8 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 12,1 Gef. N 12,3

n-Butyryl-hydrazon. Der Körper schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 61—63°. Lange Prismen. Leicht löslich.

0,1113 g Subst.: 11,2 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 11,4 Gef. N 11,5

[Phenyl-acetyl]-hydrazon. Kleine Prismen aus Alkohol. Schmp. 94—96°. Leicht löslich in Methylalkohol und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1013 g Subst.: 8,45 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,6

Carbäthoxy-hydrazon. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz die Verbindung konstant bei 104° bis 105°. Lange Spieße aus Alkohol.

0,1018 g Subst.: 0,2336 g CO_2, 0,0600 g H_2O. — 0,1323 g Subst.: 13,3 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{13}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 62,9	H 6,5	N 11,3
	Gef. „ 62,6	„ 6,6	„ 11,4

Benzoyl-hydrazon. Nadeln aus Benzin. Schmp. 130° bis 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Methylalkohol, Benzol und Benzin.

0,1017 g Subst.: 0,2727 g CO_2, 0,0473 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 72,8	H 5,7
	Gef. „ 73,1	„ 5,2

Der gleiche Körper entstand in quantitativer Ausbeute, wenn man den A-Methyl-[1]) oder A-Äthyl[2])-äther des Benzoyl-acetons mit Benzoyl-hydrazin kondensierte. Schmelz- und Misch-Schmelzpunkte lagen bei 130—132°.

o-Toluyl-hydrazon. Wurde 3mal aus Benzin umkrystallisiert. Monokline Prismen aus Alkohol. Schmp. 113° bis 114°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1275 g Subst.: 10,75 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,5

m-Toluyl-hydrazon. Fiel aus seiner Lösung in Benzol auf Zusatz von Petroläther als weißes Krystallpulver aus. Schmp. 111°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, kaum in Benzin.

0,1013 g Subst.: 8,7 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,6

---

[1]) Dargestellt mit Orthoameisensäure-methylester nach Weygand, Ber. **58**, 1479 (1925).

[2]) Dargestellt nach Claisen, Ber. **40**, 3909 (1907).

p-Toluyl-hydrazon. Kleine Nädelchen aus Methylalkohol. Schmp. 148—150°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Methylalkohol, sehr schwer in Benzol.

0,1032 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,5

Derivate des 3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazols

1-Acetyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Wurde in quantitativer Ausbeute aus dem Hydrazon gewonnen. Rhombische Tafeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 45,5° bis 46,5°. In den üblichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,1094 g Subst.: 13,6 ccm N (14°, 746 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,3

1-Acetyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Das durch Umlagerung des Isomeren erhaltene Präparat siedete unter 11 mm Druck bei 158—160°, schmolz ohne weitere Reinigung bei 36—38° und hielt die Mischprobe mit dem bekannten, durch Acetylierung des Pyrazols gewonnenen Körper vom Schmp. 41° aus. Ein Gemisch der beiden Acetylverbindungen zerfloß bei Zimmertemperatur.

1-Propionyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Da beim Vermischen der Lösung in Phosphoroxychlorid mit Eis ein starker Geruch nach Propionsäure auftrat, nahm man das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelt erst mit Salzsäure, dann mit Natronlauge durch und verjagt nach dem Trocknen den Äther. Der feste Rückstand ließ sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Die Ausbeute war mäßig. Prismen vom Schmp. 33—34°. Leicht löslich.

0,0979 g Subst.: 11,45 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,4

1-Propionyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Das aus dem Pyrazol und Propionylchlorid gewonnene Präparat krystallisierte aus Alkohol in kleinen Nädelchen vom Schmp. 77—78,5°. Das Umlagerungsprodukt schmolz roh bei 73—75° und gab mit dem anderen Präparat keine Depression. Leicht löslich in Benzol, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,0991 g Subst.: 11,4 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,1

1-n-Butyryl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Feine, lange Nadeln aus Petroläther. Schmp. 34—35,5°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol und Benzin.

0,1229 g Subst.: 13,3 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,3

1-n-Butyryl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Das aus dem Pyrazol erhaltene Präparat schmolz roh bei 67° bis 69°, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert bei 72—72,5°. Das Umlagerungsprodukt ging unter 10 mm Druck bei 150° bis 152° als klares Öl über, erstarrte bereits im Rohr, schmolz roh 67—69° und hielt die Mischprobe aus. Feine Nadeln. Leicht löslich in Benzol, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,0806 g Subst.: 9,0 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,6

1-[Phenyl-acetyl]-3-methyl-5-methyl-pyrazol (1-Derivat). Kleine Nädelchen aus Methylalkohol. Schmp. 104,5° bis 105,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Methylalkohol.

0,1309 g Subst.: 11,8 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,2

1-[Phenyl-acetyl]-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Wurde durch Erhitzen vom Pyrazol mit Phenyl-acetylchlorid auf 165—167° dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 58—59,5°. Leicht löslich in Benzol und Benzin, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,0638 g Subst.: 5,9 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,5

Der gleiche Körper entstand durch Umlagerung des 1-Derivats. Das Rohprodukt ging unter 11 mm Druck bei 178—180° über und erstarrte beim Impfen.

1-Carbäthoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Als das entsprechende Hydrazon zum ersten Mal mit Phosphoroxychlorid unter Eiskühlung behandelt wurde, erhielt man bei der Aufarbeitung ein Präparat, das roh bei 48—50°, nach 3maligem Umkrystallisieren konstant bei 50,5—51,5° schmolz. Büschelförmig verwachsene Nadeln; im allgemeinen leicht löslich.

0,0701 g Subst.: 7,8 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,8

Ein zweiter Versuch, bei dem durch eine Kältemischung gekühlt wurde, lieferte ein Rohprodukt, das erst bei 58—60° schmolz; nach 2maligem Umkrystallisieren aus Benzin lag der Schmelzpunkt konstant bei 65—66°. Ein dritter Versuch verlief wie der zweite. Kleine Nädelchen; im allgemeinen leicht löslich.

0,1051 g Subst.: 11,4 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 12,2 Gef. N 12,3

1-Carbäthoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Das Umlagerungsprodukt ging unter 10 mm Druck bei 193° über, erstarrte, schmolz roh bei 70—72,5° und gab mit einem reinen Präparat des bekannten [1]) 2-Derivats vom Schmelzpunkt 73,5—74,5° keine Depression. Da der einmal erhaltene Körper vom Schmp. 50,5—51,5° bei einem Umlagerungsversuch ein bei 30—33° schmelzendes Produkt geliefert hatte, das wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte, wurde die Verbindung vom Schmp. 73,5—74,5° vollständig analysiert.

0,1252 g Subst.: 0,3101 g CO_2, 0,0719 g H_2O. — 0,1000 g Subst.: 11,0 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 67,8	H 6,1	N 12,2
	Gef. „ 67,6	„ 6,4	„ 12,5

1-Benzoyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Eine konz. absolut-alkoholische Lösung von 0,52 g B-Methyläther des Benzoyl-acetons und 0,25 g Benzoyl-hydrazin blieb einige Tage bei 40—50° stehen. Als man die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verdunsten ließ, schied sich in Rhomboedern eine Substanz aus, die bei 83—85° schmolz. Ihre Unlöslichkeit in Laugen zeigte an, daß nicht das erwartete Benzoyl-hydrazon vorlag, sondern bereits der Ringschluß zum Pyrazol erfolgt war. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin lag der Schmelzpunkt konstant bei 88—89°. Die Ausbeute war mäßig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin.

[1]) Ber. 59, 1051 (1926).

3,710 mg Subst.: 10,630 mg CO_2, 1,945 mg H_2O. — 3,290 mg Subst.: 0,3116 ccm N (22°, 718 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$	Ber. C 77,8	H 5,4	N 10,7
	Gef. „ 78,1	„ 5,9	„ 10,4

1-Benzoyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Zur Umlagerung ließ man das 1-Derivat 15 Minuten im Vakuum sieden, spülte es dann, da die Menge für eine Destillation zu gering war, mit Äther heraus, dunstete ein, preßte den Rückstand auf Ton ab und krystallisierte einmal aus Petroläther um. Die Substanz schmolz bei 77°, gab mit dem Ausgangsmaterial eine starke Depression, hielt dagegen die Mischprobe mit einem reinen Präparat des bekannten[1]) Benzoyl-derivats vom Schmp. 83—84° aus.

Als das Benzoyl-hydrazon des Benzoyl-acetons in der üblichen Weise mit Phosphoroxychlorid bei 0° behandelt wurde, erhielt man nicht das 1-, sondern das 2-Derivat, das nach 1maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 83—84° besaß. Eine Wiederholung des Versuches hatte das gleiche Ergebnis.

1-o-Toluyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Da das Rohprodukt harzig war, nahm man es in Äther auf, entfernte durch Schütteln mit Sodalösung beigemengte o-Toluylsäure, dunstete ein und krystallisierte den Rückstand 2 mal aus Benzin um. Prismen vom Schmp. 63—65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Benzin.

0,1161 g Subst.: 10,5 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$	Ber. N 10,1	Gef. N 10,0

1-o-Toluyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Das Präparat aus dem Pyrazol schmolz nach 2maligem Umkrystallisieren aus Petroläther konstant bei 36,5—37,5°. Nadeln. Leicht löslich.

0,1258 g Subst.: 11,4 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$	Ber. N 10,1	Gef. N 10,0

Zur Umlagerung ließ man das 1-Derivat 15 Minuten im Vakuum sieden. Unter 11 mm Druck ging das entstandene Produkt bei 228° über, schmolz bei 43—45° und gab mit reinen Präparaten beider Isomerer Depressionen. Die Um-

[1]) Ber. 59, 1049 (1926).

lagerung war demnach nicht vollständig. Nachdem man die Substanz nochmals 30 Minuten hatte sieden lassen, lag der Schmelzpunkt des Präparates bei 33—36° und erlitt durch Beimischung von 2-Derivat keine Depression.

1-m-Toluyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Das nahezu reine Rohprodukt wurde einmal aus Benzin umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 79—80°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1205 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,1

1-m-Toluyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Kleine Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 56—57°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Methylalkohol.

0,1106 g Subst.: 10,1 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,1

Das durch Umlagerung des 1-Derivats erhaltene Präparat siedete bei 224—226°/11 mm und war sofort fast schmelzpunktrein.

1-p-Toluyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Das etwas harzige Rohprodukt wurde durch Soda von p-Toluylsäure befreit und dann mehrfach aus Benzin umkrystallisiert. Es gelang nicht, ein Präparat von scharfem Schmelzpunkt zu gewinnen, sondern die Proben zerflossen bei 78—79° zu einer trüben, dicklichen Masse und zersetzten sich bei 83—85°.

0,1444 g Subst.: 12,9 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 9,9

1-p-Toluyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (2-Derivat). Kleine Nädelchen aus Methylalkohol. Schmp. 68—70°. Leicht löslich in Alkohol.

0,1190 g Subst.: 10,9 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,1

Ein Versuch, die Substanz durch Umlagerung des 1-Derivats zu gewinnen, mißglückte, da Zersetzung eintrat.

3-Phenyl-5-methyl-pyrazol-1-carbonamid (2-Derivat). Zu einer Lösung von salzsaurem Methyl-phenyl-pyrazol in kaltem Eisessig gab man nach und nach die berechnete Menge Kaliumcyanat und ließ das Gemisch 1 Tag stehen.

Dann filtrierte man vom Ungelösten ab und goß in viel Wasser. Es schied sich ein krystallinisches Produkt ab, das man in Benzol aufnahm und mit Petroläther ausspritzte. Der Schmelzpunkt 154—156° und die Mischprobe mit einem nach Posner[1]) aus Benzoyl-aceton und Semicarbazid dargestellten Präparat bewiesen, daß diese bekannte Verbindung vorlag.

Derivate des Oxymethylen-acetons

Benzoyl-hydrazon. Zu einer eisgekühlten wäßrigen Lösung von rohem Oxymethylen-aceton-natrium gab man die berechnete Menge Eisessig und dann eine essigsaure Lösung von Benzoyl-hydrazin. Es bildete sich ein braunrotes Öl, das sich durch Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure in ein festes Produkt vom Schmp. 56—60° überführen ließ. Da jedoch die Substanz bei Versuchen, sie umzukrystallisieren, verharzte, verzichtete man darauf, sie in ein Pyrazol umzuwandeln.

o-Nitrobenzoyl-hydrazon. Die Kondensation wurde in ähnlicher Weise durchgeführt; nur fügte man das Hydrazin in alkoholischer Lösung hinzu. Nach einigem Stehen schied sich eine Substanz aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 137—139° schmolz. Derbe Krystalle. Leicht löslich in Aceton.

0,1066 g Subst.: 15,9 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{11}H_{11}O_4N_3$ Ber. N 16,9 Gef. N 16,9

Derivate des 3(5)-Methyl-pyrazols

1-o-Nitrobenzoyl-5-methyl-pyrazol (1-Derivat). Das aus dem Hydrazon erhaltene Produkt schmolz bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 130°. Derbe Krystalle. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1014 g Subst.: 16,2 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{11}H_9O_3N_3$ Ber. N 18,3 Gef. N 18,1

1-o-Nitrobenzoyl-3-methyl-pyrazol(2-Derivat). Derbe Krystalle aus Methylalkohol. Schmp. 118,5—119,5°. Löslichkeit wie die des Isomeren.

---

[1]) Ber. **34**, 3983 (1901).

0,1099 g Subst.: 17,6 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{11}H_9O_3N_3$ Ber. N 18,3 Gef. N 18,2

Umlagerungsversuche. Nachdem eine Probe des 1-Derivats $^1/_4$ Stunde im Vakuum gesiedet hatte, ging das Produkt bei 199—201°/13 mm über, erstarrte bereits im Rohr und schmolz bei 113—117°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 128—129°, und der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial lag bei 128—130°. Das 1-Derivat war also zum größten Teil unverändert geblieben.

Als man denselben Versuch mit dem 2-Derivat anstellte, erhielt man es gänzlich unverändert zurück.

Ein Versuch, bei dem das 1-Derivat $1^1/_4$ Stunde gesiedet hatte, lieferte ein Produkt vom Schmp. 95—97,5°, der sich beim Umkrystallisieren nicht wesentlich änderte. Auch nachdem das Produkt nochmals $1^1/_4$ Stunde gesiedet hatte, war es noch ungefähr das gleiche. Auf einer Zersetzung beruhte das Sinken des Schmelzpunktes nicht, denn die Substanz besaß noch den ursprünglichen Stickstoffgehalt.

0,1489 g Subst.: 23,1 ccm N (15°, 761 mm).

$C_{11}H_9O_3N_3$ Ber. N 18,3 Gef. N 18,1

Demnach lag ein Gemisch der beiden Isomeren vor.

Derivate des 3(5)4-Dimethyl-pyrazols

(Mitbearbeitet von Herrn stud. R. Neumann)

1-o-Nitrobenzoyl-4,5-dimethyl-pyrazol (1-Derivat). Bei der Kondensation von Oxymethylen-äthyl-methyl-keton, das nach der Vorschrift von R. Schulze[1]) dargestellt worden war, mit o-Nitrobenzoyl-hydrazin entstand ein Produkt, das sich zum größten Teil in Natronlauge mit gelber Farbe löste, jedoch einen kleinen, rosa gefärbten Rückstand hinterließ. Das Hydrazon schied sich beim Ansäuern farblos ab und schmolz in rohem Zustand unscharf zwischen 120—140°. Da nur wenig Substanz zur Verfügung stand, verzichtete man darauf, sie umzukrystallisieren und behandelte sie direkt mit Phosphoroxychlorid. Das, gleichfalls rosafarbige, Rohprodukt verrieb man erst mit Methylalkohol und krystallisierte es dann

[1]) Dissert., Kiel S. 20ff. (1906).

aus Benzin um. Lange, farblose, glasglänzende, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 118—120°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

3,800 mg Subst.: 0,5978 ccm N (23°, 717 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,1

1-o-Nitrobenzoyl-3,4-dimethyl-pyrazol (2-Derivat). Kurze, flache Nädelchen aus Petroläther. Schmp. 149—150°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des Isomeren.

33,2 mg Subst.: 5,0 ccm N (21°, 747 mm).[1])

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,2

Derivate des Oxymethylen-acetophenons

Benzoyl-hydrazon. Krystallisierte schon nach kurzer Zeit aus dem Reaktionsgemisch aus. Kleine Nadeln aus Methylalkohol. Schmilzt bei 148°, erweicht aber etwas zuvor. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

0,1192 g Subst.: 11,25 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,5 Gef. N 10,5

Mehrfache Versuche, das Hydrazon durch Phosphoroxychlorid in ein Pyrazol zu verwandeln, lieferten nur harzige Produkte, aus denen sich keine einheitliche Substanz herausarbeiten ließ.

o-Nitrobenzoyl-hydrazon. Wurde fast schmelzpunktrein in guter Ausbeute gewonnen. Kleine, gelbe, monokline Krystalle aus Methylalkohol. Schmp.: 151—152°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

0,0996 g Subst.: 11,9 ccm N (15°, 737 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N_3$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,5

Carbäthoxy-hydrazon. Wurde in fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Nadeln aus Benzol. Schmp.: 117—118,5°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol.

0,1023 g Subst.: 11,15 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 12,0 Gef. N 12,1

[1]) Analyse von Herrn Dr. H. Wunderling.

Derivate des 3(5)-Phenyl-pyrazols

1-o-Nitrobenzoyl-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Das Rohprodukt wurde durch Verreiben mit Natronlauge von etwas anhaftendem Hydrazon befreit und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Derbe Nadeln vom Schmp. 151—152°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Methylalkohol und Benzol.

0,1368 g Subst.: 17,7 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,3 Gef. N 14,5

1-o-Nitrobenzoyl-3-phenyl-pyrazol (2-Derivat). Kleine, glasglänzende, flache Krystalle aus Methylalkohol. Schmp.: 107,5° bis 108,5°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Methylalkohol.

0,1101 g Subst.: 14,1 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,3 Gef. N 14,6

Das durch Umlagerung des 1-Derivates erhaltene Präparat siedete bei 208—210°/15 mm, schmolz roh bei 103—104° und hielt die Mischprobe aus.

1-Carbäthoxy-5-phenyl-pyrazol (1-Derivat). Beim ersten Versuch wurde aus dem zugehörigen Hydrazon und Phosphoroxychlorid eine Verbindung erhalten, die roh bei 36—39°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzin konstant bei 37—39° schmolz. Als der Versuch in etwas größerem Maßstab wiederholt wurde, trat an Stelle jener Substanz ein Körper vom konstanten Schmp. 58—59° auf. Auch bei weiteren Versuchen wurde die niedriger schmelzende Verbindung nicht wieder gewonnen. Beide Verbindungen waren in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzin schwer löslich.

0,1131 g Subst.: 13,05 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,1

1-Carbäthoxy-3-phenyl-pyrazol (2-Derivat). Schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl. Sowohl das Präparat aus dem Hydrazon, wie das durch Umlagerung des 1-Derivats erhaltene siedeten bei 192°/13 mm. Ihre Identität ergab sich aus ihren weiteren physikalischen Konstanten, namentlich aus den übereinstimmenden, charakteristisch hohen spezifischen Exaltationen im Brechungs- und Zerstreungsvermögen (vgl. die Tabelle im theoretischen Teil).

Spektrochemisches

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t
1	1-Carbäthoxy-5-phenyl-pyrazol	$C_{12}H_{12}O{<}O''^{N-}N{=}^{C}N{-}^{COOR}\overline{\Gamma}_4$	216,12	78,4	1,1165
2 b	1-Carbäthoxy-3-phenyl-pyrazol	$C_{12}H_{12}O{<}O''^{N-}N{=}^{C}N{-}^{COOR}\overline{\Gamma}_4$	216,12	19,0	1,1694
c				77,5	1,1222
3	1-Carbäthoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol	$C_{13}H_{14}O{<}O''^{N-}N{=}^{C}N{-}^{COOR}\overline{\Gamma}_4$	230,13	78,6	1,1034
4 b	1-Carbäthoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol	$C_{13}H_{14}O{<}O''^{N-}N{=}^{C}N{-}^{COOR}\overline{\Gamma}_4$	230,13	100,5	1,0853
5	1-Benzoyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol	$C_{17}H_{14}O''^{N-}N{=}^{C}N{-}^{CO.R}\overline{\Gamma}_7$	262,13	99,7	1,1043
6	1-Carbmethoxy-5(3)-phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester 9,709 proz. Lösung	$C_{14}H_{14}O_2{<}O_2''^{N-}N{=}^{C}N{-}^{COOR}\overline{\Gamma}_4$	274,13	20,1	1,0377
	α-Methyl-naphthalin			20,1	1,0205
7	1-Carbäthoxy-5-methyl-3-pyrazol-carbonsäure-äthylester (aus dem Pyrazol)	$C_{10}H_{14}O_2{<}O_2''^{N-}N{=}^{C}N{-}^{COOR}\overline{\Gamma}$	226,13	19,3	1,1709
	dgl. (aus dem Hydrazon)			18,3	1,1744

Derivate des Aceton-oxalsäureäthylesters

Die für die Untersuchung erforderlichen Hydrazone dieses Diketons: das Acetyl-, Carbäthoxy- und o-Nitrobenzoyl-derivat sind bereits früher beschrieben worden.[1])

Derivate des 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylesters[2])

1-Acetyl-derivat. Obwohl bei der Behandlung des zugehörigen Hydrazons mit Phosphoroxychlorid und bei der Aufarbeitung jede stärkere Erwärmung vermieden wurde, erhielt man statt des erwarteten Acetyl-derivats das freie Pyrazol vom Schmp. 83°.

[1]) Auwers u. Cauer, dies. Journ. [2] **126**, 173 (1930).
[2]) Die Bezifferung ist der Struktur der Derivate entsprechend gewählt.

Beobachtungsmaterial

d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	Nr.
1,1163	3359	1,53860	1,55232	58,34	60,13	58,78	60,60	1,43	1,75	+1,79	+1,82	+0,32	2
1,1694	7216	1,57904	1,59663	58,34	60,82	58,78	61,42	1,43	2,11	+2,48	+2,64	+0,78	2b
1,1222	4562	1,55195	1,56897		60,95		61,53		2,14	+2,61	+2,75	+0,71	c
1,1034	3100	1,53631	1,55045	62,93	64,53	63,40	65,07	1,50	1,96	+1,60	+1,67	+0,46	3
1,0853	3569	1,54136	1,55713	62,93	66,09	63,40	66,67	1,50	2,19	+3,16	+3,27	+0,69	4b
1,1043	9080	1,53908	1,61997	76,28	80,19	76,91	81,11	2,04	3,19	+3,91	+4,20	+1,15	5
1,0377	0385	1,61253	1,63319	69,18	71,14	69,67	71,99	1,60	2,30	+1,96	+2,32	+0,70	6
1,0205	0863	1,61738	1,63868										
1,1709	8876	1,49243	1,50191	54,47	55,72	54,80	56,07	1,08	1,27	+1,25	+1,27	+0,19	7
1,1744	8760	1,49158	1,50082		55,44		55,82		1,27	+0,97	+1,02	+0,19	

1-Carbäthoxy-derivat. Wasserhelles Öl vom Sdp.$_{13}$ 178° bis 179°. — $d_4^{20°} = 1{,}170$. — $n_{He}^{20°} = 1{,}492$. Aus dem Pyrazol.

0,1919 g Subst.: 21,2 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,6

Das aus dem Hydrazon mit Phosphoroxychlorid gewonnene Präparat siedete bei 171—172°/11 mm. — $d_4^{20°} = 1{,}171$. — $n_{He}^{20°} = 1{,}491$.

1-o-Nitrobenzoyl-derivat. Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde die freie Säure[1]) $^1/_4$ Stunde mit 3 prozent. alkoholischer Salzsäure gekocht. Winzige, fettglänzende Blättchen aus Benzol + Petroläther. Schmp. 107°. Im allgemeinen leicht löslich, jedoch schwer in Benzin.

[1]) Dies. Journ. [2] **126**, 162 (1930).

0,1501 g Subst.: 18,4 ccm N (13°, 738 mm).

$C_{14}H_{13}O_5.N_3$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,0

Der Körper konnte auch durch Einwirkung von o-Nitrobenzoylchlorid auf den Ester der Säure in Pyridin dargestellt werden, jedoch war die Ausbeute schlecht, da die Reinigung schwierig war.

Ein drittes Präparat erhielt man aus dem zugehörigen Hydrazon und Phosphoroxychlorid. Auch in diesem Fall war die Ausbeute schlecht. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 104—106° und gab mit den anderen Präparaten keine Depression.

1-Carbonamid. Wurde aus dem salzsauren Salz des Pyrazols in Eisessig mit Kaliumcyanat dargestellt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol schmolz die Verbindung bei 131° und erwies sich als identisch mit einem Präparat, das seinerzeit aus Aceton-oxalester und Semicarbazid gewonnen worden war.[1])

Derivate des Acetophenon-oxalsäure-äthylesters

Acetyl-hydrazon. Das Rohprodukt war eine amorphe Masse, die sich nicht in den krystallisierten Zustand überführen ließ und zu viel Stickstoff (11,1% statt 10,1%) enthielt. Da zudem bei der Überführung in ein Pyrazol der Essigsäurerest abgespaltet wurde — man erhielt den bekannten Phenyl-pyrazol-carbonsäureester[2]) vom Schmp. 140°, so sah man von weiteren Versuchen mit dieser Substanz ab.

Benzoyl-hydrazon. Bei der ersten Darstellung dieses Körpers entstand als Hauptprodukt eine Substanz, die aus Benzol in gelbroten, aus Alkohol in citronengelben Nadeln herauskam. Ihr Schmelzpunkt lag bei 119°. Aus der Mutterlauge wurde in geringer Menge ein farbloses Produkt vom unscharfen Schmp. 103—106° erhalten. Der Stickstoffgehalt der citronengelben Substanz stimmte auf das erwartete Hydrazon.

0,1442 g Subst.: 10,8 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,3 Gef. N 8,5

Bei späteren Versuchen trat der farbige Körper nicht mehr auf, sondern das Reaktionsprodukt war eine Substanz,

[1]) A. a. O., S. 163. [2]) Ber. **37**, 2200 (1904); **60**, 1732 (1927).

die aus verdünntem Methylalkohol in weißen Nadeln krystallisierte und bei 109—112° schmolz. Sie besaß gleichfalls die Zusammensetzung eines Benzoyl-hydrazons.

0,0572 g Subst.: 0,1412 g CO_2, 0,0280 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ Ber. C 67,4 H 5,4
Gef. „ 67,3 „ 5,5

Als gelegentlich beim Umkrystallisieren die ausgeschiedenen Krystalle über Nacht mit der Mutterlauge in Berührung blieben, waren sie in tief gelbe Nadeln übergegangen; gleichzeitig war der Schmelzpunkt auf 116—118° gestiegen. Zu einer näheren Untersuchung dieser Erscheinungen fehlte es vorläufig an Zeit.

Auch dieses Hydrazon konnte nicht in ein Pyrazol übergeführt werden, da der Benzoylrest sich ablöste.

Carbmethoxy-hydrazon. Farbloses Krystallpulver aus Benzol. Schmp. 88—90°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol.

0,0963 g Subst.: 7,95 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{14}H_{16}O_5N_2$ Ber. N 9,6 Gef. N 9,5

Derivate des 3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure-äthylesters

Acetyl-derivat. Die Acetylierung des Pyrazols in Pyridin gelang nicht. Dagegen erhielt man die Acetyl-verbindung, als man es 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid kochte. Nachdem man das überschüssige Anhydrid im Vakuum abdestilliert hatte, krystallisierte man den Körper aus Benzin um. Kleine Nadeln vom Schmp. 109—110°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0967 g Subst.: 9,5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,1

Carbmethoxy-derivat. Das aus dem Pyrazol und Chlorameisensäure-methylester erhaltene Rohprodukt war anfangs ölig, erstarrte aber beim Verreiben mit Äther zu einem krystallinischen Brei. Strahlenförmig verwachsene Nädelchen aus Benzin. Schmp. 80—81°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0966 g Subst.: 9,1 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{14}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 10,2 Gef. N 10,5

Dieselbe Verbindung wurde leicht und glatt aus dem Hydrazon mit Phosphoroxychlorid gewonnen.

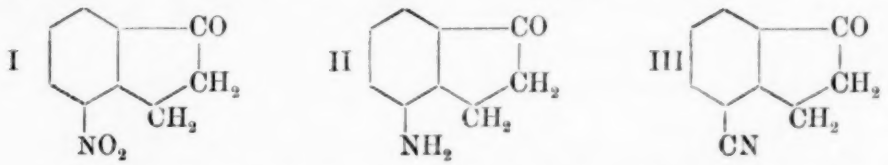
Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut
der Universität Edinburgh

Über das 4-Cyan-Hydrindon-(I)

Von **Hans Hoyer**

(Eingegangen am 27. November 1933)

Das zu synthetischen Zwecken benötigte 4-Cyan-Hydrindon-(I) habe ich mir auf folgendem Wege dargestellt:



β-(2-Nitro phenyl-)Propionsäure [1]) wurde mit Thionylchlorid in ihr Chlorid verwandelt und dieses in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid zum 4-Nitro-Hydrindon-(I) (I) kondensiert. Die Nitroverbindung ließ sich mit Ferrohydroxyd in ammoniakalischer Lösung zum 4-Amino-Hydrindon-(I) (II) reduzieren und durch „sandmeyern" mit Kupfercyanür wurde aus ihr das 4-Cyan-Hydrindon-(I) (III) gewonnen.

Das 4-Cyan-Hydrindon-(I) ließ sich nicht nach der Methode von Stephen [2]) zum Hydrindon-(I)-Aldehyd-(4) reduzieren. Es machten sich hier offenbar dieselben störenden Einflüsse geltend, auf die schon der genannte Autor bei anderen ortho-substituierten, aromatischen Nitrilen hingewiesen hat.

Beim Verseifen des 4-Cyan-Hydrindons-(I) mit einer Mischung aus gleichen Teilen Wasser, Eisessig und Schwefelsäure trat neben der Bildung der Carboxylgruppe Kondensation ein. Das erhaltene Produkt bestand zum großen Teil wahrscheinlich aus Truxen-tricarbonsäure.[3])

---

[1]) A. Reissert, Ber. **29**, 633.
[2]) H. Stephen, Soc. **1925**, 1874.
[3]) Vgl. F. Kipping, Soc. **1894**, 272, 278, 497.

Experimentelles

4-Nitro-Hydrindon-(I)

Man erwärmt 5 g β-(2-Nitro-phenyl-)Propionsäure mit 3,1 g Thionylchlorid 15 Minuten auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit etwa 50 ccm Schwefelkohlenstoff und hält nach Zugabe von 2 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid 6 Stunden lang in gelindem Sieden. Danach zersetzt man unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure, nimmt mit Äther auf und extrahiert den ätherischen Auszug erschöpfend mit Sodalösung. Die Ätherlösung hinterläßt das 4-Nitro-Hydrindon-(I) als krystallinisch erstarrendes Öl. Braune, bei 104—105° schmelzende Prismen aus verdünntem Alkohol; Ausbeute 3,3 g. Aus den sodaalkalischen Extrakten scheidet sich beim Ansäuern etwa 1 g Nitrophenyl-Propionsäure ab.

4,560 mg Subst.: 10,300 mg CO_2, 1,79 mg H_2O. — 0,648 mg Subst.: 0,046 ccm N (24°, 762 mm).

$C_9H_7O_3N$	Ber.	C 61,0	H 4,0	N 7,9
	Gef.	„ 61,6	„ 4,4	„ 8,2

Oxim. Zur Oximierung erwärmt man das Nitro-Hydrindon in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge wasserfreiem Natrium-Acetat auf dem Wasserbade. Aus Alkohol derbe, braune Krystalle vom Schmp. 212—213°.

3,111 mg Subst.: 0,38 ccm N (23°, 762 mm).

$C_9H_8O_3N_2$ Ber. N 14,5 Gef. N 14,1

4-Amino-Hydrindon-(I)

Man gibt eine alkoholische Lösung von 1 g 4-Nitro-Hydrindon-(I) unter gutem Rühren zu einer siedend heißen Suspension von Ferrohydroxyd, die man sich aus einer Lösung von 16 g krystallisiertem Ferrosulfat in 50 ccm Wasser und Ammoniak bereitet hat, erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbade, saugt den Niederschlag heiß ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Beim Einengen des Filtrates scheidet sich das Amino-Hydrindon in hellgelben Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 0,5 g. Zur Analyse krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um und erhält die Verbindung so in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 122—123°.

3,129 mg Subst.: 0,257 ccm N (19°, 765 mm).

C_9H_9ON Ber. N 9,5 Gef. N 9,7

4-Benzoylamino-Hydrindon-(I)

Man läßt das 4-Amino-Hydrindon in Pyridinlösung nach Zugabe von Benzoylchlorid 24 Stunden stehen. Aus Alkohol gelbe Nadeln; Schmp. 184—185°.

3,252 mg Subst.: 0,157 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ Ber. N 5,6 Gef. N 5,7

Oxim. Das Oxim bereitet man durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung des Amino-Hydrindons mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natrium-Acetat. Aus Alkohol derbe, würflige, schwach gelbe Krystalle; Schmp. 180—181°.

2,837 mg Subst.: 0,419 ccm N (21°, 765 mm).

$C_9H_{10}ON_2$ Ber. N 17,3 Gef. N 17,3

4-Cyan-Hydrindon-(I)

Man löst 1 g 4-Amino-Hydrindon-(I) in 10 ccm 5prozent. Salzsäure, diazotiert mit 0,5 g Natrium-Nitrit, gelöst in 2,5 ccm Wasser, und läßt die Diazolösung in eine warme Lösung von Kalium–Kuprocyanid einfließen, die man sich aus 1,7 g Kupfersulfat, 1,4 g Kaliumcyanid und 10 ccm Wasser bereitet hat. Unter Aufschäumen bildet sich eine braune, krümelige Masse, die man absaugt, trocknet und mit siedendem Petroläther (Kp. 80—100°) auszieht. Beim Einengen der Petrolätherlösung scheidet sich das 4-Cyan-Hydrindon-(I) ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet es hellgelbe Prismen vom Schmp. 116—117°; Ausbeute etwa 0,4 g.

5,310 mg Subst.: 14,845 mg CO_2, 2,170 mg H_2O. — 4,168 mg Subst.: 0,321 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{10}H_7ON$	Ber. C 76,4	H 4,5	N 8,9
	Gef. „ 76,5	„ 4,6	„ 9,0

Edinburgh, den 20. November 1933.

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XLII

Derivate des 2-Phenyl-4′-amino-chinolins

Von **Hanns John**

(Eingegangen 12. Oktober 1933)

Das 2-Phenyl-4′-amino-chinolin hat zuerst Ad. Claus[1]) durch Einwirkung von salzsaurem Chinolin auf Anilin erhalten und festgestellt, daß diese Base bei 114° schmilzt. — Später hat G. Jellinek[2]) diese Versuche wiederholt und gefunden, daß der Schmelzpunkt der in Frage stehenden Substanz nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Umfällen bei 136° liegt. — Kurz darauf hat sich H. Weidel[3]) mit dieser Verbindung befaßt. Er bereitete sie durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin und Anilin im Sauerstoffstrom und charakterisierte sie näher durch Darstellung des mono- und di-Chlorhydrates, des mono-Acetylproduktes und durch Überführung in das 2-Phenyl-4′-oxy-chinolin. — In neuester Zeit wurde das Amin von H. John[4]) durch Behandlung des 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-amids mit Kaliumhypobromid in einer Ausbeute von 86% gewonnen.

Die von diesen Autoren über die Eigenschaften des 2-Phenyl-4′-amino-chinolins gemachten Angaben können dahin ergänzt werden: Dieses Chinolinderivat siedet bei normalem Druck bei 455°. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur 0,008%, in siedendem Wasser lösen sich 0,05%.

[1]) Ber. **14**, 1940 (1881).
[2]) Monatsh. Chem. **7**, 351 (1886).
[3]) Monatsh. Chem. **8**, 123 (1887).
[4]) Dies. Journ. [2] **132**, 13 (1931).

Die Substanz ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — Betreffs des Schmelzpunktes sei bemerkt: Lösen von analysenreinem Amin vom Schmp. 136° in Salzsäure und Fällen desselben mit Ammoniak führte des öfteren zu einem bei 114° schmelzenden Produkt, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisation aus Toluol wieder auf 136° stieg. Manchmal wurde jedoch durch die letztgenannte Operation keine Erhöhung des Schmelzpunktes erzielt, andererseits aber beobachtet, daß nach einer längeren oder kürzeren Aufbewahrung der Substanz im geschlossenen oder offenen Gefäß diese dann bei 136° schmolz.

Das für die beabsichtigten Versuche erforderliche Amin wurde durch Decarboxylierung der quantitativ aus Isatin und p-Amidoacetophenon[1]) erhaltenen 2-Phenyl-4′-amino-chinolin-4-carbonsäure[2]) bereitet. — Durch im Mittel 3stündiges Erhitzen auf 150° wird diese bei 100° konstant getrocknete, purpurrote Verbindung ockergelb, wobei ein Gewichtsverlust von 6,38% erfolgt, der bei Berücksichtigung der Molekulargewichte von 264 bzw. 282 eine Abgabe von 1 Mol. Wasser darstellt. — Nach dem im experimentellen Teil bekanntgegebenen Verfahren können in bequemer Weise aus dieser Säure 72% d. Th. schon sehr reines 2-Phenyl-4′-amino-chinolin erlangt werden.

Um die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe der eben genannten Base zu untersuchen[3]), wurden Derivate derselben dargestellt. Über die Gewinnung einiger dieser Substanzen wird im Nachfolgenden berichtet.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Ernst Pietsch)

2-Phenyl-4′-amino-chinolin-4-carbonsäure

100 g p-Amido-acetophenon, 120 g Isatin und 165 g Kalilauge in 335 ccm Wasser werden 20 Stunden erhitzt, dann wird mit Wasser ver-

[1]) P. Friedländer, Ber. **15**, 2574 (1882); Ber. **16**, 1833 (1883); V. Pfitzinger, dies. Journ. [2] **56**, 283 (1897); H. John, dies. Journ. [2] **117**, 214, 216 (1927).

[2]) Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, D.R.P. 279195 (1913).

[3]) Vgl. hierzu H. John, dies. Journ. [2] **135**, 215 (1932).

dünnt, filtriert, angesäuert, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 205 g. Schmelzpunkt 268°. Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure liefert ein bei 273° schmelzendes Produkt.

Die Säure löst sich zu etwa 0,7% in siedendem Amylalkohol, heißem Chlorbenzol, fast nicht in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Toluol und Xylol. Leicht in heißen 2 n-Mineralsäuren mit gelber Farbe.

2-Phenyl-4′-amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester

Aus 1 g Säure in 14 ccm absolutem Methylalkohol und 1,8 ccm konz. Schwefelsäure 1 g Ester vom Schmp. 107°. Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 123°. Benzin liefert hellgelbe Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2534 g Subst.: 23,1 ccm N (23°, 728 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 9,78

Der Ester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-4′-amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester

Aus 2 g Säure in 28 ccm absolutem Alkohol und 3,6 ccm konz. Schwefelsäure wie oben: 1,7 g bei 145° schmelzende Substanz, die nach Umlösen aus Äther aus Benzin in hellgelben Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt krystallisiert.

0,2438 g Subst.: 20,9 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,38

2-Phenyl-4′-amino-chinolin

77 g bei 150° getrocknete Säure werden zum Schmelzen gebracht und nach beendeter Gasentwicklung das Produkt abdestilliert. Menge: 46 g. Schmp. 135°. Lösen in 2 n-Salzsäure, Kochen der Lösung mit Tierkohle, Alkalisieren mit Ammoniak, Waschen des Niederschlages und Trocknen bei 100° ergibt 45 g eines bei 114° schmelzenden Produktes. Toluol liefert 42 g hellgelber Nadeln vom Schmp. 136°.

0,3176 g Subst.: 36,3 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. N 12,73 Gef. N 12,57

Das Amin löst sich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Chloroform, Benzol, schwerer in Äther, Toluol und Benzin.

2-Phenyl-4′-diacetylamino-chinolin

4 g Base und 40 ccm Eisessig werden 10 Stunden erhitzt, zur Trockne gebracht, auf Ton gestrichen und 24 Stunden über Kali aufbewahrt. Menge: 4,5 g. Schmp. 182°. 35 und 30 ccm Alkohol liefern 2,6 g rhombischer Krystalle. Schmp. 189°. — H. Weidel[1]) gibt als Schmelzpunkt des 2-Phenyl-4′-acetylamino-chinolins 189° an. — Diese 2,6 g werden mit 26 ccm Essigsäureanhydrid 20 Stunden wie oben erwärmt und der Kolbeninhalt in gleicher Weise behandelt: 2,8 g Subst. vom Schmelzpunkt 140°. 15 ccm Alkohol, nachfolgend 20 ccm Methylalkohol liefern oktaederförmige Krystalle vom Schmp. 153,5°.

0,2403 g Subst.: 20,5 ccm N (19°, 714 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,22 Gef. N 9,16

Das Diacetylprodukt löst sich in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig, schwerer in Äther und Benzin.

2-Phenyl-4′-benzoylamino-chinolin

1 g Amin, in 10 ccm Benzol, und 4 g Benzoylchlorid werden etwa 16 Stunden erwärmt, zur Trockne gebracht, mit Soda verrieben, gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,5 g. Schmp. 230°. 20 ccm Alkohol, nachfolgend 120 ccm Toluol liefern weiße Krystallplättchen vom Schmp. 234°.

0,1587 g Subst.: 12,5 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{22}H_{16}ON_2$ Ber. N 8,64 Gef. N 8,80

Die Verbindung löst sich in heißem Chloroform, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, fast nicht in Äther.

2-Phenyl-4′-formylamino-chinolin

0,5 g Base und 0,15 g 85 gewichtsprozentige Ameisensäure werden 15 Stunden erhitzt, zur Trockne gebracht und im Vakuum über Kali aufbewahrt. Menge: 0,55 g. Schmp. 151°. Aus 30 ccm Toluol: weißes Krystallpulver. Schmp. 160°.

0,2102 g Subst.: 20,4 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{16}H_{12}ON_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,03

---

[1]) A. a. O.

Dieses Derivat löst sich leicht in heißem Xylol, Chlorbenzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, fast nicht in Äther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-harnstoff

6 g Amin werden in 13,2 ccm 2 n-Salzsäure gelöst, 2,4 g Kaliumcyanat in 60 ccm Wasser zugefügt, 24 Stunden stehen gelassen, der Niederschlag mit Soda verrieben, gewaschen und getrocknet. Menge: 7,5 g. Schmp. über 300°. 150 und 90 ccm Alkohol liefern ein weißes Krystallpulver. Dieses wird in 150 ccm Wasser und 3 ccm konz. Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, mit Soda alkalisiert, die Fällung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. — 1,5 g des so erlangten Produktes aus 6 ccm Nitrobenzol ergibt 1,3 g farbloser, prismatischer Krystalle. Schmp. über 300°.

0,1834 g Subst.: 26,2 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$ Ber. N 15,97 Gef. N 15,70

Der Harnstoff löst sich leicht in heißem Nitrobenzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, fast nicht in Äther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-thio-harnstoff

2 g Base werden in 9,1 ccm n/2-Salzsäure gelöst, 0,8 g Ammonrhodanid in 20 ccm Wasser zugesetzt, 10 Stunden erhitzt, dann abgekühlt, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,5 g. Schmp. 205°. Aus 200 ccm Wasser 2,3 g ziegelroter Nadeln. Schmp. 206°.

0,2218 g Subst.: 30,0 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{16}H_{13}N_3S$ Ber. N 15,05 Gef. N 14,89

Der Thioharnstoff löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, schwerer in Äther, Chloroform, Xylol, Chlorbenzol und heißem Wasser, fast nicht in Benzol und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-seleno-harnstoff

2 g Amin, gelöst in 9,1 ccm n/2-Salzsäure, mit 1,5 g Kaliumselencyanid in 10 ccm Wasser wie vorstehend versetzt und erwärmt. Dann wird zur Trockne gebracht. Rückstand: 3 g. Schmp. 217°. Aus 200 ccm Wasser rotbraune Nadeln. Schmp. 217°.

0,2037 g Subst.: 24,3 ccm N (21°, 712 mm).

$C_{16}H_{13}N_3Se$ Ber. N 12,88 Gef. N 12,63

Der Selenoharnstoff löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, schwerer in Äther, Amylalkohol, fast nicht in Benzol, Toluol, Xylol und Benzin.

2-Phenyl-4′-benzylidenamino-chinolin

3 g Base werden in 60 ccm 12prozent. Essigsäure gelöst, 1,45 g Benzaldehyd zugefügt, 48 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag gewaschen, im Vakuum und bei 100° getrocknet. Menge: 3,3 g. Schmp. 149°. 150 ccm Alkohol erhöhen den Schmelzpunkt auf 153°. Toluol liefert farblose, prismatische Krystalle. Schmp. 153,5°.

0,1993 g Subst.: 16,6 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{22}H_{16}N_2$ Ber. N 9,09 Gef. N 9,02

Die Benzylidenverbindung löst sich leicht in Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, schwerer in Äther und Methylalkohol.

2-Phenyl-4′-(p-methyl)-benzylidenamino-chinolin

Aus 2 g Amin in 40 ccm 12prozent. Essigsäure und 1,1 g p-Toluylaldehyd wie früher: 2,4 g eines bei 169° schmelzenden Produktes. Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 171°. Aus Toluol farblose, prismatische Krystallplatten vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1954 g Subst.: 14,8 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{23}H_{18}N_2$ Ber. N 8,70 Gef. N 8,59

Die Substanz löst sich leicht in Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol.

2-Phenyl-4′-(p-methoxy)-benzylidenamino-chinolin

Aus 3 g Base in 60 ccm 12prozent. Essigsäure und 1,9 g Anisaldehyd wie oben: 3,5 g Produkt vom Schmp. 189°. Aus 50 ccm Toluol, hierauf aus 100 ccm Benzol farblose Krystalle. Schmp. 190°.

0,2367 g Subst.: 16,7 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{23}H_{18}ON_2$ Ber. N 8,28 Gef. N 8,11

2-Phenyl-4′-benzylamino-chinolin

1 g Amin wird mit 3,5 ccm wasserfreier Ameisensäure und 0,5 g Benzaldehyd 14 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird in 20 ccm Wasser gegossen, mit 2 n-Natronlauge neutralisiert, der Niederschlag gewaschen und getrocknet.

Menge: 1,4 g. Schmp. 136°. Toluol erhöht den Schmelzpunkt auf 139°. Aus 30 ccm Alkohol weiße, prismatische Platten. Schmp. 144,5°.

0,1769 g Subst.: 14,7 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{22}H_{18}N_2$ Ber. N 9,04 Gef. N 9,26

Die Verbindung löst sich leicht in Äthyl- und Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig, schwerer in Äther und Methylalkohol.

N,N′-Bis-(2-phenyl-4′-chinolyl)-methylendiamin

5 g Base, 0,8 g festes Kali, 3 ccm Alkohol und 2 ccm 40prozent. Formalin werden 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird zur Trockne gebracht, mit 150 ccm Toluol ausgekocht, filtriert, das Filtrat abgekühlt und der Niederschlag bei 100° getrocknet. Menge: 4,2 g. Schmp. 168—170°. Aus 100 ccm Xylol kleine, farblose Krystalle vom Schmp. 172°.

0,2050 g Subst.: 23,1 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{31}H_{24}N_4$ Ber. N 12,39 Gef. N 12,47

Das Diamin löst sich in Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Äther.

N,N′-Bis-(2-phenyl-4′-chinolyl)-thioharnstoff

2 g Amin, 2 g Schwefelkohlenstoff, 2 g Alkohol und eine kleine Menge krystallisierter Schwefel werden 20 Stunden erhitzt. Dann wird zur Trockne gebracht, mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, zweimal mit je 20 ccm Alkohol, hierauf mit 50 ccm Toluol ausgekocht und aus 20 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert. Ergebnis: 1,5 g prismatischer Krystalle vom Schmp. 218°.

0,1975 g Subst.: 21,6 ccm N (20°, 698 mm).

$C_{31}H_{22}N_4S$ Ber. N 11,61 Gef. N 11,42

Der Thioharnstoff löst sich leicht in heißem Nitrobenzol, schwerer in Xylol, fast nicht in den aliphatischen Alkoholen, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Chlorbenzol und verdünnten Mineralsäuren.

Einwirkung von 8-Oxy-chinolin auf 2-Phenyl-chinolyl-4′-diazoniumchlorid

2 g Base werden in 2,3 ccm konz. Salzsäure und 5,3 ccm Wasser gelöst, die Lösung auf — 5° abgekühlt, 0,63 g Natrium-

nitrit in 1,5 ccm Wasser tropfenweise zugesetzt, die Temperatur dauernd unter 0° gehalten, weitere 10 Minuten gekühlt, eine Lösung von 1,4 g 8-Oxy-chinolin in 10 ccm absolutem Alkohol zugetropft, 1 Stunde in Eis stehen gelassen, 5 g Natriumacetat und 10 ccm Wasser zugefügt, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmp. 248°. Nitrobenzol und Auskochen mit Alkohol und Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 250°. Aus 400 ccm Xylol 2,7 g orangefarbener Nadeln vom Schmp. 252°.

0,1557 g Subst.: 21,1 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{24}H_{16}ON_4$ Ber. N 14,90 Gef. N 14,65

Das Produkt löst sich in heißem Amylalkohol, Xylol, Chlorbenzol und Olivenöl, fast nicht in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin

Umsetzungen von Ester-Enolaten mit Halogen-acyl-Verbindungen

(XVII. Mitteilung über Ester-Enolate und Keten-acetale)

Von **Helmuth Scheibler** und **Hans Stein**

(Eingegangen am 6. November 1933)

In Ergänzung früherer Versuche[1]) wurden einige Ester-Enolate mit Halogen-acylverbindungen in Reaktion gebracht. Hierbei entstehen die O- und C-Substitutionsprodukte meist nebeneinander, z. B., wie bereits früher beschrieben, bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit Kalium-Phenylessigester. Hier ließ sich die Trennung der beiden krystallisierten Reaktionsprodukte: Phenyl-keten-äthyl-benzoyl-acetal und Phenyl-benzoyl-essigester in einfacher Weise durchführen. Dagegen war bisher mit Chlor-ameisensäureester nur das O-Substitutionsprodukt: Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal erhalten worden. Es gelang nun, auch die isomere Verbindung, den Phenyl-malonsäure-diäthylester, unter den Reaktionsprodukten zu isolieren. Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal, das durch Behandlung mit Edelmetall-Katalysatoren bereits bei Zimmertemperatur eine Umlagerung in die isomere C-Verbindung erfährt[2]), läßt sich durch Alkaliäthylat nicht umlagern, wie dies beim Phenyl-keten-äthyl-benzoyl-acetal festgestellt wurde. Das isolierte Anlagerungsprodukt von Kaliumäthylat am Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal liefert bei der Zersetzung mit trocknem Kohlendioxyd

[1]) H. Scheibler, E. Marhenkel u. D. Bassanoff, Ber. 58, 1198 (1925); H. Scheibler, A. Emden u. W. Krabbe, Ber. 63, 1562 (1930).

[2]) H. Scheibler, Ber. 58, 1205 (1925).

das Ketenacetal zurück (Reinigungsmethode), während es beim Erhitzen mit Alkohol unter Abspaltung von Phenyl-essigester gespalten wird.

$$C_6H_5.CH:C(OC_2H_5)O.CO.OC_2H_5 + C_2H_5OK$$
$$\longrightarrow C_6H_5.CH:C(OC_2H_5)O.C(OC_2H_5)_2OK$$
$$\xrightarrow{C_2H_5OH} C_6H_5.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_5OC_2H_5 + CO(OC_2H_5)OK$$

Diese Versuche zeigen, daß man bei der Umsetzung von Kalium-Phenylessigester mit Chlorameisensäureester die Entstehung des C-Substitutionsproduktes nicht durch Umlagerung aus zunächst gebildetem O-Substitutionsprodukt erklären kann. Da es sich beim Kalium-Phenyl-essigester und bei allen Ester-Enolaten um homogene O-Salze handelt, so entsteht wahrscheinlich bei der Umsetzung zunächst ein einheitliches Additionsprodukt (Molekülverbindung) aus Ester-Enolat und Halogenacyl-Verbindung.[1]) Dieses spaltet sofort Kaliumchlorid ab und liefert in dem vorliegenden Falle die O- und C-Verbindung nebeneinander, während in anderen Fällen, namentlich bei Umsetzungen mit Halogen-alkylen, die C-Verbindungen so gut wie ausschließlich entstehen.

Bei den bisher erhaltenen Ketenacetalen[2]) handelte es sich stets um Aldo-ketenacetale $H_2C:C(OR)_2$ und $HR'C:C(OR)_2$; Keto-ketenacetale $R_2'C:C(OR)_2$ sind bisher noch nicht beschrieben worden. Um einen Vertreter der Keto-keten-alkyl-acyl-acetale herzustellen, wurde das Ester-Enolat des Isobuttersäureesters mit Benzoylchlorid umgesetzt. Die Darstellung dieses Ester-Enolats gelang weder mit Alkalimetallen, noch mit Alkaliäthylaten oder Natriumamid. Im ersteren Falle entstehen Hydrierungsprodukte[3]); Natriumäthylat und ebenfalls Magnesiumäthylat und Aluminiumäthylat erwiesen sich als zu wenig reaktionsfähig[4]) und Natriumamid reagiert

[1]) Vgl. A. Hantzsch, Ztschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **209**, 215 (1932); H. Scheibler, Ber. **65**, 994 (1932); F. Adickes, G. v. Hessling u. S. v. Müllenheim, Ber. **66**, 826 (1933); F. Arndt, Ann. Chem. **499**, 262, Anm. 1 (1932).

[2]) H. Scheibler u. H. Ziegner, Ber. **55**, 792 (1922); H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolić, Ann. Chem. **458**, 21 (1927).

[3]) L. Bouveault u. Locquin, Bl. Soc. Chim. de France [3] **35**, 653 (1906); H. Scheibler u. F. Emden, Ann. Chem. **434**, 283 (1923).

[4]) Der sich vom Isobuttersäureester nur durch den Ersatz der beiden Methyl-Gruppen durch Äthoxy-Gruppen unterscheidende Diäthoxy-

wenigstens zum größten Teil unter Bildung der Natriumverbindung des Isobuttersäure-amids:

$$(CH_3)_2CH.CO.OC_2H_5 + NaNH_2 \longrightarrow (CH_3)_2.CH.C(OC_2H_5)(NH_2)ONa$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C:C(NH_2)ONa + C_2H_5OH$$

Die bei der Reaktion beobachtete Ammoniakentwicklung wird also durch die Einwirkung von überschüssigem Natriumamid auf den während der Reaktion abgespaltenen Alkohol bewirkt.[1]) Ferner wurde noch Di-isobuttersäure-amid erhalten, das sich wahrscheinlich durch Einwirkung von Isobuttersäureester auf die Natriumverbindung des Isobuttersäure-amids bildet.

Dagegen führte die Reaktion von Triphenyl-methyl-natrium mit Isobuttersäureester zur Bildung des Ester-Enolats[2]):

Bei seiner Umsetzung mit Benzoylchlorid ließ sich nur das C-Substitutionsprodukt, der Dimethyl-benzoyl-essigsäure-äthylester $(CH_3)_2(C_6H_5.CO)C.CO.OC_2H_5$[3]) durch Destillation abtrennen. Ob auch die isomere O-Verbindung vorhanden war, konnte nicht festgestellt werden, hierfür spricht die Abscheidung von Benzoesäure nach längerem Stehen des öligen Reaktionsproduktes.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kalium-Phenyl-essigester

Das aus 11,7 g Kalium (0,3 At.) uud 44,3 g Phenylessigester (0,27 Mol.) in beschriebener Weise dargestellte Ester-Enolat wurde in ätherischer Suspension mit 65 g Benzoylchlorid (0,46 Mol.) umgesetzt. — Phenyl-keten-äthyl-benzoyl-acetal vom Schmp. 103—104° wurde, wie angegeben[4]),

essigester reagiert dagegen sehr leicht mit Natriumäthylat, vgl. H. Scheibler, W. Beiser u. W. Krabbe, Dies. Journ. [2] **133**, 133 (1932). — Dasselbe gilt auch für β,β-Diäthoxyacrylsäureester, vgl. H. Scheibler u. H. Stein, Ber. **66**, 1784 (1933).

[1]) Vgl. Einwirkung von Natriumamid auf Diäthoxy-essigester, H. Scheibler u. A. Schmidt, Ber. **66**, 502 (1933).

[2]) Vgl. W. Schlenk, H. Hillemann u. J. Rodloff, Ann. Chem. **487**, 135 (1931).

[3]) Beilsteins Handb. d. Organ. Chem. (4. Aufl.) XII. 712.

[4]) Ber. **63**, 1569 (1930).

durch Krystallisation isoliert. Dle Ausbeute betrug 11,0 g oder 17,2% d. Th. Der in Äther gelöste sirupöse Anteil wurde durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kaliumpulver und mit Sodalösung in verschiedene Bestandteile getrennt und lieferte:

Lösung I (mit Kalium nicht reagierende Bestandteile). 1. Fraktion Sdp. 106—125°/14 mm: 12,3 g, Benzoesäure-äthylester. 2. Fraktion Sdp. 125—215°/14 mm: 5,3 g, aus der sich beim längeren Stehen 0,7 g Phenyl-benzoyl-essigester (Schmp. 84—88°) abschieden.

Lösung II (mit Kalium reagierende, mit Sodalösung nicht reagierende Bestandteile): 13,0 g Phenyl-benzoyl-essigester vom Schmp. 80—84° (Rohprodukt), also zusammen 13,7 g oder 21,5% d. Th.

Lösung III (mit Kalium und mit Sodalösung reagierende Bestandteile): 24,0 g Benzoesäure + Phenylessigsäure.

Ein weiterer Versuch, bei dem äquimolekulare Mengen von Kalium-Phenyl-essigester und Benzoylchlorid zur Anwendung kamen, lieferte eine etwas größere Ausbeute an Acetal (13,0 g oder 20,4% d. Th.), dagegen eine geringere Menge von Phenyl-benzoyl-essigester (6,6 g oder 10,3% d. Th.).

Einwirkung von Chlor-ameisensäureester auf Kalium-phenyl-essigester

Aus 12,9 g Kaliumpulver (0,33 At.) und 49,3 g Phenylessigester (0,3 Mol.) wurde in ätherischer Suspension das Ester-Enolat dargestellt, gründlich mit Petroläther ausgewaschen (zur Entfernung geringer Mengen von freiem Phenylessigester), wieder in Äther suspendiert und mit 32,6 g Chlorameisensäureester (0,3 Mol.) umgesetzt. Die Aufarbeitung mit Kaliumpulver war in diesem Falle nicht anwendbar, da Phenylketen-äthyl-carbäthoxy-acetal nicht krystallisierte und im öligen Gemisch der Reaktionsprodukte verblieb. Ihre Trennung erfolgte daher durch Vakuumdestillation. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: 40—120°/15 mm 33,8 g, 2. Fraktion: 120 bis 180°/15 mm 11,7 g, 3. Fraktion: 180—240°/15 mm 11,0 g. Rückstand 7,0 g.

Der in der 1. Fraktion noch enthaltene Chlor-ameisensäureester wurde in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Ammoniakwasser in Äthyl-urethan übergeführt, das in die wäßrige Lösung ging. Bei nochmaliger Destillation wurden erhalten: 4,5 g Kohlensäureester (Sdp. 124—127°/760 mm) und 11,0 g Phenylessigester (Sdp. 220—224°/760 mm). Der letztere ist aus Kalium-Phenyl-essigester neu gebildet worden, wahrscheinlich bei der Einwirkung des im Verlaufe der Reaktion entstehenden stärker sauer reagierenden Phenyl-malonsäureesters.

Aus Fraktion 2 wurden durch Fraktionieren 6,7 g reines Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal vom Sdp. 155 bis 160/14 mm isoliert und aus Fraktion 3 8,5 g eines vom 191 bis 195°/14 mm siedenden Öles, das auf folgende Weise als Phenyl-malonsäureester identifiziert wurde:

1,23 g wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge versetzt, die aus 0,3 g Natrium, 5 ccm absolutem Alkohol und 3 Tropfen Wasser frisch bereitet war. Nach 10stündigem Stehen wurde das in Alkohol schwer lösliche Salz abgetrennt (1,23 g), mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Öl (0,83 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther zeigte die Substanz den Schmelzpunkt der Phenyl-malonsäure 140—142° u. Zers. Eine Probe der Substanz wurde 1 Stunde lang auf 160° erhitzt, bis die bereits beim Schmelzen eintretende Kohlensäureentwicklung beendigt war. Nach dem Erkalten erstarrte die Schmelze krystallinisch. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, hatte die Substanz den Schmelzpunkt der Phenyl-essigsäure 74—76°; sie besaß auch den charakteristischen Geruch dieser Säure. — Die Fraktion vom Sdp. 191—195°/14 mm bestand also aus Phenyl-malonsäureester.

Einwirkung von Kaliumäthylat auf Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal

1. Versuch. 4,72 g Acetal (Sdp. 155—160°/14 mm) wurden in 5 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung eine Äthylatlösung, die aus 0,78 g Kalium und 10 ccm absolutem

Alkohol frisch bereitet war, zugegeben. Die Lösung färbte sich gelb und nach etwa $^1/_2$ Minute erstarrte der Kolbeninhalt infolge reichlicher Krystallabscheidung. Nach Zugabe von 15 ccm absolutem Äther blieb das Gemisch über Nacht stehen, dann wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet (4,08 g).

Das so gewonnene Anlagerungsprodukt von Kaliumäthylat an Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal wurde nun in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter Durchleiten von trocknem Kohlendioxyd 4 Stunden lang auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 20 ccm absoluter Äther zugesetzt, das ungelöste äthyl-kohlensaure Kalium abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet (1,824 g). Das Filtrat wurde nach dem Verdampfen der Lösungsmittel destilliert und lieferte neben einem unbedeutenden Vorlauf 2,0 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 150—151°/15 mm, welche sodaalkalische Permanganatlösung entfärbte. Nach der Analyse handelt es sich um völlig reines Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal.

0,2295 g Subst.: 0,5540 g CO_2, 0,1380 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236,13)	Ber. C 66,06	H 6,83
	Gef. „ 65,84	„ 6,73

Eine weitere Menge (0,4 g) konnte noch aus dem Filtrat von 4,08 g Anlagerungsprodukt (vgl. oben) nach Zersetzung mit Kohlendioxyd gewonnen werden.

2. Versuch. 5 g Acetal, gelöst in 50 ccm absolutem Alkohol, wurden mit 20 ccm Äthylatlösung, die aus 0,8 g Kalium bereitet war, versetzt und 2 Stunden auf 75° erhitzt. Beim Erkalten trat eine reichliche Krystallabscheidung ein, von der abfiltriert wurde. Durch Einleiten von trocknem Kohlendioxyd in das trübe, eingeengte Filtrat wurde ein weiterer Niederschlag erhalten (insgesamt 3,22 g). Beim Destillieren des eingedampften Filtrats blieben 2,8 g einer von 224—226°/760 mm siedenden Flüssigkeit zurück, die durch den Siedepunkt und Geruch als Phenyl-essigester erkannt wurde.

Einwirkung von Natriumamid auf Isobuttersäureester

Zu 8,5 g feingepulvertem, mit Äther überschichtetem Natriumamid (0,22 Mol.) wurde unter Rühren eine ätherische

Lösung von 23,2 g Isobuttersäureester (0,2 Mol.) zugetropft und die Reaktion durch Erwärmen bis zum Sieden im Laufe von 2 Tagen bis fast zum Aufhören der Ammoniakentwicklung fortgesetzt. Dann wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit 21,7 g Chlor-ameisensäureester (0,2 Mol.) versetzt und 15 Stunden aufbewahrt. Aus der filtrierten ätherischen Lösung wurden durch Destillation Isobuttersäureester (Sdp. 110°) und Kohlensäureester (Sdp. 126°) isoliert, ferner ein hochsiedender Rückstand, der beim Abkühlen krystallinisch erstarrte (9,6 g). Durch Behandlung mit kaltem Wasser wurde ein löslicher und ein unlöslicher Anteil erhalten. Der erste bestand aus Isobuttersäure-amid (3,2 g) vom Schmp. 128—130° und der zweite aus Di-isobuttersäure-amid (4,8) vom Schmp. 172 bis 174°.

0,1560 g Subst.: 21,5 ccm N (21°, 756 mm).

C_4H_9ON (87,08) Ber. N 16,09 Gef. N 15,92

0,1680 g Subst.: 12,4 ccm N (20°, 756 mm).

$C_8H_{15}O_2N$ (157,13) Ber. N 8,92 Gef. N 8,55

Andere, höher siedende Substanzen, die durch Einwirkung von Chlor-ameisensäureester auf Isobuttersäureester-Enolat hätten entstehen können, waren nicht aufzufinden.

Einwirkung von Benzoyl-chlorid auf das Reaktionsprodukt von Isobuttersäureester und Triphenyl-methyl-natrium

In einer Stickstoffatmosphäre wurde aus 300 g 1prozent. Natriumamalgam und 9 g Triphenyl-chlormethan eine ätherische Lösung von Triphenyl-methyl-natrium dargestellt und 6 g Isobuttersäureester hinzugetropft. Die tiefrote Lösung wurde dabei allmählich orangefarben und veränderte sich auch beim Stehen über Nacht nicht mehr. Während dieser Operation wurde peinlichst auf Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit geachtet. Der Äther wurde am nächsten Tage über eine Kolonne abgedampft, das zurückbleibende Ester-Enolat durch wiederholtes Dekantieren mit Petroläther (Sdp. 30—50°) vom beigemengten Triphenyl-methan befreit und noch feucht in ein tariertes Wegegläschen gebracht. Es wog nach dem Trocknen im Vakuum über Paraffin 4,0 g.

Das Ester-Enolat wurde nun in Äther suspendiert, und nach Zugabe von 5 g Benzoylchlorid 6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Benzoylchlorid im Vakuum abdestilliert. Der auch nach längerem Aufbewahren nicht krystallisierende, ölige Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert. Der Vorlauf (bis 130°/14 mm 0,8 g) bestand aus unverändertem Benzoylchlorid. Die Hauptfraktion (130—185°/14 mm: 2,8 g) schied bei mehrtägigem Stehen farblose Krystallblättchen ab, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzoesäure erkannt wurden. Daher wurde das Öl durch Waschen mit Sodalösung von der Benzosäure befreit und nach dem Aufarbeiten erneut destilliert. Dabei konnten 0,3 g einer zwischen 150 und 160°/14 mm übergehenden Flüssigkeit isoliert werden, die nach der Analyse aus Dimethyl-benzoyl-essigester bestand.

0,1235 g Subst.: 0,3230 g CO_2, 0,0830 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3$ (220,13)	Ber. C 70,87	H 7,32
	Gef. „ 71,33	„ 7,52

Der über 185°/14 mm siedende Nachlauf wog 0,4 g.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

Ein neues Verfahren zur Herstellung der Chinoxazone

Von **Hermann Eichler**

(Eingegangen am 23. November 1933)

Die nach R. Möhlau[1]) als Chinoxazone bezeichneten Verbindungen werden durch Einwirkung nitrosylschwefelsäurehaltiger Schwefelsäure auf die entsprechenden zweiwertigen Phenole bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur hergestellt. Nach dem ersten Verfahren wird das Orcirufin[2]), nach dem zweiten das Resorufin (Diazoresorufin, Azoresorufin) hergestellt, das nach C. Liebermann[3]) durch Erhitzen von Resorcin mit einer 5 prozent. Lösung von Kalumnitrit in konz. Schwefelsäure gewonnen wird und sich nach R. Nietzki, A. Dietze und H. Mäckler[4]) über das Nitrosoresorcin und das Indophenol durch Ringschluß bildet. Die für die Bildung des Resorufins nach diesem Verfahren nötige Temperatur muß durch von außen zugeführte Wärme erzeugt werden, während die Bildungswärme der Nitrosylschwefelsäure und die Verdünnungswärme der Schwefelsäure nicht ausgenutzt werden. Die durch Versetzen einer Lösung von Resorcin in konz. Schwefelsäure mit festen Natrium- oder Kaliumnitrit erzeugte Wärmemenge reicht aus, um auf einfacherem, ökonomischem Wege eine fast quantitative Ausbeute an Resorufin zu erhalten.

Versuchsteil

Man versetzt eine Lösung von 2 Teile Resorcin in 19 Teile konz. Schwefelsäure mit 0,8—3 Teilen festem Natriumnitrit oder 1—3,7 Teilen festem Kaliumnitrit. Die Lösung wird zunächst

[1]) Ber. **25**, 1055 (1892).
[2]) Vgl. R. Nietzki u. H. Mäckler, Ber. **23**, 718 (1890).
[3]) Ber. **7**, 1099 (1874).
[4]) Ber. **22**, 3020 (1889).

infolge Indophenolbildung blau, dann tritt unter Erwärmung[1]) und Entwicklung von Stickoxyden (N_2O_3) die Bildung von Resorufin ein, dessen Lösung in konz. Schwefelsäure rotviolett gefärbt ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das ausgeschiedene Resorufin filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet — Ausbeute 95—99% d. Th. Verwendet man reines Resorcin, so erhält man nach dem vollständigen Auswaschen der Schwefelsäure und des Natrium- bzw. Kaliumsulfats und Umfällen aus ammoniakalischer Lösung chemisch reines Resorufin, da es nach dieser Herstellungsmethode nicht zur Bildung von Reaktionsnebenprodukten kommt.

Durch Eindampfen der mit Wasser verdünnten, wie vorbeschrieben bereiteten Lösung des Resorufins in konz. Schwefelsäure werden in Alkalien mit roter Farbe und grüner Fluorescenz lösliche Verbindungen erhalten, wie sie bereits von H. Brunner[2]) beschrieben wurden.

---

[1]) Die Berechnung der bei der Reaktion auftretenden Temperaturerhöhung wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

[2]) Ber. **15**, 174 (1882).

Sternberg in Mähren.

Berichtigung

In der Arbeit „Über Arsenderivate organischer Sulfide" von S. M. Scherlin und A. I. Jakubowitsch (dieses Journal **138**, S. 35) muß es in der 8. Zeile von oben statt „Schwefelwasserstoff" „Schwefeldioxyd" heißen.

Mitteilung aus dem ehemaligen chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden

Zur Konstitution der Santonsäure

(Studien in der Santoninreihe, 18. Mitteilung[1])

Von **E. Wedekind** und **O. Engel**

(Eingegangen am 16. Oktober 1933)

Die vor einiger Zeit von Clemo, Haworth und Walton[2]) aufgestellte neue Konstitutionsformel für das Santonin macht dessen Umlagerungsfähigkeit verständlich. Während sich die Umwandlungen in saurem Medium in ihren Einzelheiten mit der neuen Formel gut erklären lassen, erlaubt sie keine Mutmaßungen über die Einwirkung von starkem Alkali, die zur Santonsäure führt. Die früher aufgestellten Formeln für die Santonsäure basieren einerseits auf der alten Santoninformel, andererseits auf der Annahme einer verhältnismäßig einfachen Umlagerung. Da beide Voraussetzungen unrichtig sind, ergibt sich die Notwendigkeit, die Konstitution der Santonsäure neu zu bestimmen. Über Versuche in dieser Richtung wird im folgenden berichtet.

Die Santonsäure wurde zuerst von Hvoslef[3]) dargestellt. Etwa 10 Jahre später haben Cannizzaro und Sestini[4]) ohne Kenntnis der Hvoslefschen Arbeit ihre Darstellung erneut beschrieben. Die weitere Bearbeitung ist fast ausschließlich von Cannizzaro und seinen Schülern, vor allem von Francesconi, vorgenommen worden. Nach Cannizzaro erhält man die Santonsäure beim Kochen von Santonin mit Barytwasser.

---

[1]) Letzte Mitteilung vgl. Ann. Chem. **472**, 105 (1932).
[2]) Journ. chem. Soc. London **1930**, 1110, 2368 u. 2579.
[3]) Förhandlingar vid Skaninaviska Naturforskaremötat **1863**, 304.
[4]) Gazz. chim. Ital. **3**, 241 (1873).

V. Oettingen[1]) hat die Darstellung wesentlich verbessert durch Verwendung von 25prozent. Kalilauge an Stelle von Barytwasser. Den Schmelzpunkt der Santonsäure fanden wir etwas höher als in der Literatur angegeben, nämlich bei 170—172°. Sie hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_4$, ist also mit der Santoninsäure — der dem Santonin entsprechenden freien Oxysäure — isomer. Die Titration der Santonsäure und die Zusammensetzung ihrer Ester[2]) ergibt, daß sie einbasisch ist; sie geht nicht, wie die Santoninsäure, beim Behandeln mit verdünnten Säuren in ein Lacton über.

Von den beiden weiteren Sauerstoffatomen hat das eine die Eigenschaften eines normalen Ketosauerstoffs; man erhält leicht ein Monoxim[3]) und ein Phenylhydrazon.[4]) Die Ketogruppe läßt sich ohne Schwierigkeit mit Natriumamalgam zur sekundären Alkoholgruppe reduzieren.[5]) Nicht ohne weiteres möglich ist dagegen die Charakterisierung des vierten Sauerstoffatoms. Die Möglichkeit einer tertiären Hydroxylgruppe scheidet, wie sich aus einer Zerewitinoff-Bestimmung ergibt, aus. Es dürfte aber wahrscheinlich auch einer Ketogruppe angehören. Unter extremen Bedingungen läßt sich ein Dioxim[6]) darstellen. Die Reduktion dieser Gruppe mit Natriumamalgam gelingt aber nicht. In der durch Reduktion mit Natriumamalgam aus der Santonsäure entstehenden Dihydrosantonsäure ist daher dieses Sauerstoffatom noch unverändert enthalten.

Von der Santonsäure ist außerdem noch eine Mono- und eine Diacetylverbindung[7]) bekannt. Der Monoacetyl-santonsäure kommt aber wahrscheinlich nicht die in der Literatur angegebene Formulierung eines Acetyl-lactons (I) zu, sondern die eines gemischten Anhydrids der Essigsäure und der Santon-

[1]) Diss. Göttingen 1913.

[2]) Cannizzaro, Gazz. chim. Ital. **6**, 355 (1876); Sestini, Gazz. chim. Ital. **6**, 148 (1876); Carnelutti u. Nasini, Gazz. chim. Ital. **13**, 165 (1883); Panebianca, Ber. **13**, 2032 (1880).

[3]) L. Francesconi, Gazz. chim. Ital. **29**, II, 181 (1899).

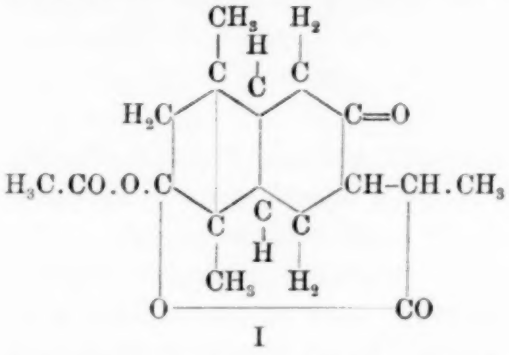
[4]) L. Francesconi, a. a. O.

[5]) Cannizzaro, Gazz. chim. Ital. **6**, 341 (1876).

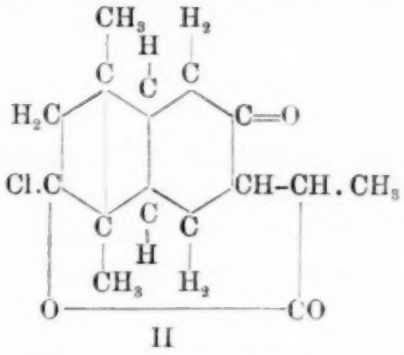
[6]) Francesconi, a. a. O.

[7]) Cannizzaro, a. a. O.

säure. Sie entsteht nämlich nicht nur durch Kochen der Santonsäure mit Essigsäureanhydrid, sondern auch aus Silberacetat und Santonsäurechlorid, das sich wie ein normales Säurechlorid verhält. Es besteht kein Anlaß, darin eine lactonartige Struktur (II) anzunehmen, wie dies Cannizzaro und



I



II

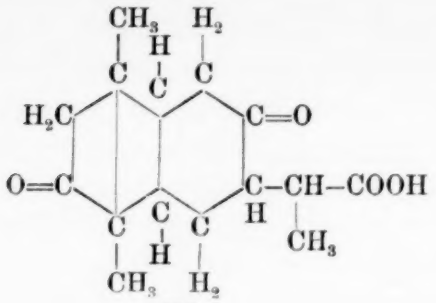
Francesconi[1]) tun. Das gleiche gilt auch für das Bromid und Jodid. Mit der gemachten Annahme steht auch im Einklang, daß man aus dem Santonsäurechlorid mit Essigsäureanhydrid das gemischte Anhydrid, die Acetyl-santonsäure, und umgekehrt aus dieser mit Phosphortrichlorid das Säurechlorid erhält.

Für die Diacetyl-santonsäure müßte man eine analoge Struktur annehmen, wobei außerdem noch die eine Ketogruppe unter Enolisierung acetyliert ist. Ein Hinweis für das Vorhandensein aktiven Wasserstoffs ist auch die Tatsache, daß Natrium-santonat mit Diazoniumsalzen reagiert.[2])

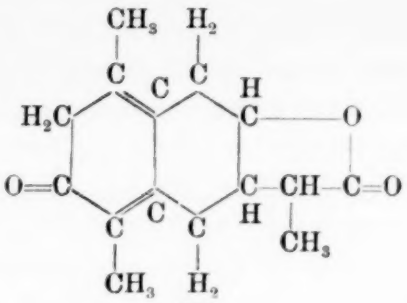
Da die Acetylverbindungen nur in sehr schlechter Ausbeute entstehen, konnten wir mit ihnen keine weiteren Versuche zur Charakterisierung des vierten Sauerstoffs ausführen.

Die von Cannizzaro-Francesconi aufgestellte Santonsäureformel (III) sollte neben der Berücksichtigung der funktionellen Gruppen vor allem dem Umstand Rechnung tragen, daß die Santonsäure im Gegensatz zum Santonin keine Doppelbindungen mehr enthält. Aber die von Cannizzaro und seinen Schülern gemachten Annahmen über die Entstehung der Santonsäure und über ihre Konstitution waren schon unter Zugrundelegung der alten Santoninformel (IV) nach unserer Auffassung unbefriedigend. Insbesondere können für die Para-

[1]) A. a. O. [2]) E. Wedekind, Ber. 36, 1395 (1903).



III



IV

bindung keinerlei zwingende Gründe geltend gemacht werden. Über die zur Stützung vor allem herangezogenen Produkte des oxydativen Abbaus sei später noch einiges gesagt.

Für die Aufstellung einer Formel sind nach der Klärung der Funktionen der Sauerstoffatome noch folgende Punkte zu klären: Art des zugrunde liegenden Ringsystems, Stellung der funktionellen Gruppen, und etwa noch vorhandener Methylgruppen, Art und Stellung von Seitenketten. Damit wäre auch die Frage zu beantworten, ob die Carboxylgruppe der Santonsäure die gleiche wie die der Santoninsäure ist, oder ob sie sekundär entstanden ist, wobei dann die ursprünglich vorhandene Carboxylgruppe durch irgendeine Kondensationsreaktion verschwunden sein müßte.

Aus der Summenformel der Santonsäure ergibt sich unter Berücksichtigung der funktionellen Gruppen, daß der Grundkohlenwasserstoff der Santonsäure die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ haben muß. Ob der von Cannizzaro und Amato[1]) durch Reduktion von Santonsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ dieser Grundkohlenwasserstoff ist, läßt sich noch nicht entscheiden, da mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß neben der Reduktion der sauerstoffhaltigen Gruppen noch sekundäre Reaktionen vor sich gehen. Es bilden sich nämlich bei der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure außerdem noch die beiden Metasantonine, deren Entstehung wohl durch die Einwirkung der starken Säure zu erklären ist. Die Untersuchung wird erschwert durch die schlechte Ausbeute an Kohlenwasserstoff.

Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ können gesättigt sein und drei Ringe enthalten, oder aber ungesättigten

[1]) Gazz. chim. Ital. 4, 446 (1874).

Charakter haben und weniger Ringe enthalten. Alle bisherigen Versuche, Santonsäure katalytisch zu hydrieren, sind fehlgeschlagen.[1]) Wir haben versucht, mit Platinoxyd als Katalysator in Eisessiglösung eine Hydrierung zu erzielen. Auch hierbei wurde kein Wasserstoff angelagert. Es muß danach als unwahrscheinlich gelten, daß die Santonsäure zwei Doppelbindungen und somit nur einen Ring enthält, zumal Santonin und alle seine Derivate, die zwei Doppelbindungen enthalten, sich leicht zu den Tetrahydroverbindungen hydrieren lassen. Es wäre aber immerhin denkbar, daß die Santonsäure zwei Ringe und eine Doppelbindung enthielte, von der man dann allerdings annehmen müßte, daß sie durch ihre besondere Lage nicht auf die übliche Weise nachweisbar ist. Am naheliegendsten erscheint jedoch die Annahme, daß die Santonsäure drei Ringe enthält.

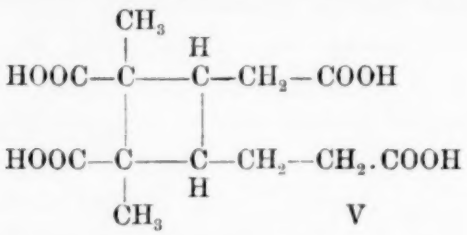
Die Versuche, das Kohlenstoffgerüst der Santonsäure durch oxydativen Abbau zu bestimmen, haben zwar zu einer Reihe von krystallisierten Produkten geführt, gestatten aber keine sicheren Rückschlüsse auf die Konstitution der Santonsäure. Francesconi[2]) erhielt bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung als erstes Einwirkungsprodukt die Santorsäure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_8$, für die er die Formel (V) aufstellte. Diese Formel ist aber nicht bewiesen, vielmehr ist der angenommene Tetramethylenring unwahrscheinlich. Die Santorsäure ist eine vierbasische Säure. Aus der Zusammensetzung ergibt sich unter Berücksichtigung dieses Umstandes, daß die Santorsäure einen Ring enthalten muß, da die Bildung einer Doppelbindung bei der Permanganatoxydation ausgeschlossen ist. Es müssen daher zwei Ringe der Santonsäure unter Eliminierung der beiden Ketogruppen gesprengt worden sein. Weitere Schlüsse lassen sich aber aus dem vorliegenden experimentellen Material nicht ziehen. Es erübrigt sich daher, auf die Umwandlungsprodukte der Santorsäure einzugehen. Auch die von I. Jäckh[3]) erhaltenen kry-

[1]) v. Oettingen, a. a. O.; Wienhaus u. v. Oettingen, Ann. Chem. **397**, 226 (1913).

[2]) Gazz. chim. Ital. **22**, I, 181 (1892); **23**, II, 457 (1893); **29**, II, 181 (1899). Atti R. Accad. Lincei [5] **5**, 214 (1896).

[3]) Diss. Göttingen 1931; vgl. nachstehende 19. Mitteilung.

stallisierten Oxydationsprodukte erlauben vorläufig keine Folgerungen bezüglich des Ringgefüges der Santonsäure.



V

Aus den angegebenen Gründen haben wir daher versucht, den der Santonsäure entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoff aus einem geeigneten Santonsäurederivat durch Dehydrierung zu erhalten. Dazu ist zu bemerken, daß Erfahrungen über die Dehydrierung von Stoffen mit mehr als zwei Ringen nur spärlich vorliegen. Mit der Santonsäure selbst kann die Dehydrierung wegen der beiden Ketogruppen nicht vorgenommen werden.

Wie bereits erwähnt, gelingt es leicht, die eine Ketogruppe durch Reduktion des Natriumsalzes der Santonsäure in wäßriger Lösung oder eines Santonsäureesters in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in eine sekundäre Alkoholgruppe zu verwandeln. Man erhält dabei die Dihydrosantonsäure.[1]) Den Schmelzpunkt fanden wir bei 189—192°, also etwas höher als in der Literatur angegeben. Die Eliminierung der zweiten Ketogruppe wird dadurch ermöglicht, daß die Dihydrosantonsäure durch Erhitzen mit Eisessig auf 140—150° durch Wasseraustritt zwischen der Carboxylgruppe und der Ketogruppe ein Lacton von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3$ bildet.[2]) Da das Lacton nach dieser Methode aber nur in sehr schlechter Ausbeute entsteht, sind wir zu seiner Darstellung anders verfahren. Bei mehrstündigem Kochen von Dihydrosantonsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid erhält man einen sauren und einen neutralen Stoff. Die bei 232° schmelzende Säure ist eine Diacetyl-dihydrosantonsäure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_6$. Da die Carboxylgruppe in ihr noch unverändert erhalten ist, muß außer der Acetylierung der sekundären Alkohol-

[1]) S. Cannizzaro, Gazz. chim. Ital. 6, 341 (1876); Harries, Ber. 37, 260 (1904).

[2]) Cannizzaro u. Valente, Atti R. Accad. Lincei [3] 2, 547 (1877).

gruppe auch noch die Ketogruppe enolisiert und acetyliert worden sein. Die Acetylbestimmung liefert Werte, die für zwei Acetylgruppen stimmen. Durch Verestern mit Diazomethan erhält man den bei 151° schmelzenden Diacetyl-dihydrosantonsäure-methylester. Der gleiche Ester ist von Harries[1]) durch Erhitzen des Dihydrosantonsäure-methylesters mit Essigsäureanhydrid erhalten worden. Die Titration der Diacetyl-dihydrosantonsäure in der Kälte ergibt für eine einbasische Säure stimmende Werte. Bei der Verseifung mit Alkali erhält man Dihydro-santonsäure zurück. Aus den angeführten Befunden, insbesondere aus den beiden Möglichkeiten der Darstellung des Diacetyl-dihydrosantonsäure-methylesters geht hervor, daß nur die bereits angegebene Erklärung möglich erscheint.

Das neutrale Produkt, das bei der Behandlung der Dihydrosantonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_4$ und den Schmp. 204°. Von den vier Sauerstoffatomen entfallen zwei auf eine acetylierte Hydroxylgruppe. Die beiden anderen gehören einem Lactonring an. Dies ergibt sich aus der Titration in der Hitze. Es werden zwei Äquivalente Alkali verbraucht, eines zur Neutralisation der abgespaltenen Acetylgruppe, das andere zur Öffnung des Lactonrings und Neutralisation der dabei entstehenden Säure. Die Acetylbestimmung ergibt die Anwesenheit einer Acetylgruppe.[2]) Beim Ansäuern der Verseifungslösung wird aber nicht die freie Dioxysäure erhalten, sondern es wird Dihydrosantonsäure zurückgebildet. Dies erlaubt den Schluß, daß die in der Dihydrosantonsäure noch vorhandene Ketogruppe in γ-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wird dann aus der Oxy-γ-Ketosäure das entsprechende Acetyl-γ-Lacton gebildet. Da nun die Dihydrosantonsäure aus der Santonsäure durch einfache Reduktion einer Ketogruppe zur sekundären Alkoholgruppe entsteht, so muß auch in der Santonsäure selbst die in der Dihydrosantonsäure nachgewiesene Gruppierung (γ-Ketosäure) vorhanden sein. Allerdings ist es bisher noch nicht möglich gewesen, mit

[1]) A. a. O.

[2]) Wir haben also ein Acetyl-lacton vor uns, bei dem die Hydroxylgruppe des oben erwähnten Lactons acetyliert ist.

der Santonsäure die gleichen Umwandlungen durchzuführen wie mit der Dihydrosantonsäure. Man kann zwar aus der Santonsäure zwei Lactone erhalten, das α- und das β-Metasantonin. Beide entstehen nebeneinander aus der Santonsäure durch längeres Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure. Die beiden Verbindungen entstehen hierbei aber nur in sehr geringer Ausbeute. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse für die Darstellung des β-Metasantonins aus der Santonsäure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure. Dieses Lacton hat eine Doppelbindung, die leicht katalytisch hydrierbar ist.[1]) Bei der Aufspaltung des β-Metasantonins mit Alkali erhält man aber nicht Santonsäure zurück, sondern eine isomere Verbindung, die Metasantonsäure, die mit Santonsäure eine deutliche Schmelzpunktsdepression ergibt. Das β-Metasantonin ist danach nicht die dem Lacton aus der Dihydrosantonsäure entsprechende Verbindung. Ob diese in dem α-Metasantonin zu suchen ist, kann vorläufig nicht entschieden werden.

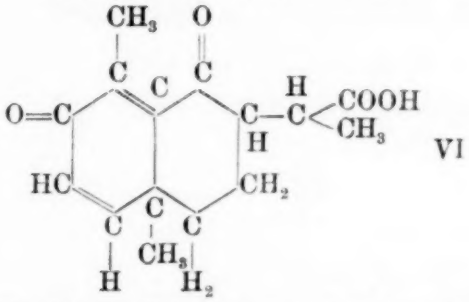
Die gleiche Metasantonsäure, die man durch Behandeln des β-Metasantonins mit Alkali erhält, soll nach den Angaben der Literatur[2]) auch beim Erhitzen von Santonsäure im Vakuum auf 285° entstehen. Wir konnten aber nur feststellen, daß bei dieser Temperatur die Santonsäure unzersetzt überdestilliert.

Versuche, das acetylierte Lacton der Dihydro-santonsäure mit Selen nach Diels und Karstens[3]) zu dehydrieren verliefen negativ. Es konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt gefaßt werden.

Bei der Behandlung einer Anzahl von Santoninderivaten mit starkem Alkali haben wir Anhaltspunkte für die Voraussetzungen der Santonsäureumlagerung gewonnen. Bei α-Tetrahydrosantonin wird lediglich der Lactonring geöffnet; beim Ansäuern und schwachen Erwärmen wird α-Tetrahydrosantonin zurückgebildet. Bei dem Santonin-oxyd[4]) tritt keine Umlagerung ein. Das Vorhandensein der beiden Doppelbindungen des Santonins ist also Voraussetzung für den Eintritt der Umlagerung. Unterwirft man das Desmotropo-santonin der Einwirkung von Alkali, so tritt nur eine Öffnung des Lacton-

[1]) v. Oettingen, Diss. Göttingen 1913.
[2]) Cannizzaro u. Valente, a. a. O. — [3]) Ber. **60**, 2323 (1927).
[4]) E. Wedekind u. K. Tettweiler, Ber. **64**, 387 (1931).

rings ein. Es findet also nach Umwandlung des einen Ringes des Santonins in einen benzolischen keine der Santonsäurebildung analoge Umlagerung statt. Mit dem Monochlor-santonin, in dem zwar die Doppelbindungen noch vorhanden sind, das aber an Stelle des 3-Wasserstoffatoms ein Chloratom trägt, ist ebenfalls eine Umlagerung nicht durchzuführen. Die bei der Behandlung von Artemisin mit verdünntem Alkali entstehende Artemionsäure[1]) wird bei weiterer Einwirkung von konz. Alkali nicht verändert. Diese Säure (VI) enthält den Ring des



VI

Santonins, der die Doppelbindungen trägt, unverändert, im anderen Ring statt der Lactongruppierung die γ-Ketogruppe. Entstände bei der Santonsäureumlagerung die γ-Ketogruppierung durch Oxydation des sekundären Hydroxyls der in alkalischer Lösung zunächst vorhandenen Santoninsäure, dann ließe sich wahrscheinlich auch die Artemionsäure zu Santonsäure umlagern.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für die Santonsäureumlagerung die beiden Doppelbindungen des Santonins notwendig sind. Aus dem Verhalten des Chlorsantonins läßt sich schließen, daß auch das 3-Wasserstoffatom bei der Umlagerung eine Rolle spielen muß, daß also wahrscheinlich der Wanderung des Wasserstoffs eine ausschlaggebende Rolle zukommt. Aus dem negativen Ausgang des Versuchs zur Umlagerung der Artemionsäure kann man mit einem gewissen Vorbehalt den Schluß ziehen, daß die Carboxylgruppe der Santonsäure nicht der Carboxylgruppe der Santoninsäure entspricht, sondern daß nach Öffnung des Lactonrings die Carboxylgruppe durch einen neuen Ringschluß verschwindet, während die in der Santonsäure enthaltene sekundär entsteht.

[1]) K. Tettweiler, O. Engel u. E. Wedekind, Ann. Chem. **492**, 105 (1932).

Die Umlagerung des Santonins zur Santonsäure unter dem Einfluß des konz. Alkalis dürfte also wohl über eine Reihe von — bisher noch nicht faßbaren — Zwischenprodukte verlaufen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung von Santonin zu Dank verpflichtet. Der Firma Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin-Adlershof, danken wir für die bereitwillige Überlassung einer größeren Menge Santonin.

Beschreibung der Versuche

Santonsäure

Die Darstellung der Santonsäure geschah nach den Angaben von F. v. Oettingen.[1]) Schmp. 170—172°.

Titration: 0,3284 g Subst. verbrauchen 12,20 ccm n/10-NaOH.

Äquivalentgewicht: $C_{15}H_{20}O_4$ (einbas.). Ber. 264. Gef. 269.

Zerewitinoffbestimmung: 0,1535, 0,2320 g Subst.: 15,4, 29,3 ccm CH_4 (21°, 753 mm) in Pyridin.

$C_{15}H_{20}O_4$ (264) Ber. OH 6,44 Gef. OH 6,89, 6,89

Vakuumdestillation der Santonsäure

Santonsäure wurde unter 15 mm im Vakuum destilliert. Die Säure geht unzersetzt bei 285° über und erstarrt krystallin in der Vorlage. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 172°. Mischschmelzpunkt mit Santonsäure 170—172°.

Methylester. 1 g der destillierten Säure wurde in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Es wurde über Nacht stehen gelassen, dann von geringen Mengen abgeschiedener Flocken abfiltriert. Der Äther wurde abdestilliert. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 86°. Mischschmelzpunkt mit Santonsäuremethylester 86°.

Versuch der Hydrierung von Santonsäure

3 g Santonsäure wurden in Eisessig gelöst und 0,4 g Platinoxyd zugegeben. Dann wurde in einer Wasserstoffatmosphäre in der üblichen Weise geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand 2mal aus verdünntem Alkohol

[1]) A. a. O.

umkrystallisiert. Nadeln, Schmp. 171—172°, Mischschmelzpunkt mit Santonsäure 170—172°.

β-Metasantonin

Die Darstellung des β-Metasantonins geschah nach den Angaben von Valente[1]), Francesconi[2]) und v. Oettingen.[3]) Schmp. 138°.

Aufspaltung von β-Metasantonin

0,6 g Metasantonin wurden mit 15 ccm 10prozent. Natronlauge bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein schwach gelbes zähes Öl, das allmählich in Nadeln krystallisierte. Der ölig gebliebene Anteil wurde vorsichtig mit wenig Äther ausgewaschen. Dann wurde 2 mal aus verdünntem Alkohol und 1 mal aus Essigester–Petroläther (niedrig siedend) umkrystallisiert. Farblose Nadeln; Schmp. 167°; Mischschmelzpunkt mit Santonsäure 150—160°.

Dihydro-santonsäure

Die Darstellung erfolgte in einer gegenüber der Vorschrift von Cannizzaro[4]) etwas abgeänderten Weise. 5 g Santonsäure wurden in 10prozent. Natronlauge gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich 120 g 5prozent. Natriumamalgam eingetragen. Das verdampfte Wasser wurde nach Bedarf ersetzt, so daß stets eine klare Lösung vorhanden war. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde das Quecksilber abgetrennt und die wäßrige Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dann wurde ausgeäthert, ausgesalzen und nochmals ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers krystallisiert die Säure in langen Nadeln fast rein aus. Aus verdünntem Alkohol und Essigester–Petroläther oder Wasser umkrystallisiert. Schmp. 190—192°.

4,970 mg Subst.: 12,350 mg CO_2, 3,71 mg H_2O.

$C_{15}H_{22}O_4$ (266,26)	Ber. C 67,63	H 8,33
	Gef. „ 67,79	„ 8,35

[1]) Atti R. Accad. Lincei **2**, [3] 547 (1877).
[2]) A. a. O. [3]) A. a. O. [4]) A. a. O.

Titration: 46,2 mg Subst. verbrauchen 1,75 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht (einbas.): Ber. 266. Gef. 276.

Acetylierung der Dihydrosantonsäure

5 g Dihydrosantonsäure wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen. Nach einiger Zeit erstarrt das zunächst ölige Einwirkungsprodukt krystallin. Es wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen und dann in Äther gelöst und erschöpfend mit Sodalösung ausgeschüttelt.

Acetyl-lacton. Das Produkt krystallisiert beim Einengen der ätherischen Lösung in Blättchen aus. Nach Umkrystallisieren aus Essigester–Petroläther. Schmp. 204°.

3,800 mg Subst.: 9,800 mg CO_2, 2,620 mg H_2O.

$C_{17}H_{22}O_4$ (290,3)	Ber. C 70,31	H 7,64
	Gef. „ 70,19	„ 7,70

Titration in der Hitze: 35,4 mg Subst. verbrauchen 2,24 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht (zweibas.): Ber. 154,2. Gef. 158,2.

Acetylbestimmung nach Kögl und Postowsky[1]): 30,1 mg Subst.: 1,50 ccm n/10-NaOH.

Ber. CH_3CO 14,84 Gef. CH_3CO 14,44

Diacetyl-dihydrosantonsäure. Die Sodalösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nadeln, verdünnter Alkohol und Essigester–Petroläther. Schmp. 232°.

4,805 mg Subst.: 11,482 mg CO_2, 3,276 mg H_2O.

$C_{19}H_{26}O_6$ (350)	Ber. C 65,14	H 7,48
	Gef. „ 65,19	„ 7,63

Titration in der Kälte: 27,9 mg Subst. verbrauchen 0,810 ccm n/10-NaOH.
Äquivalentgewicht (einbas.): Ber. 350. Gef. 344.

Acetylbestimmung nach Kögl und Postowsky[1]): 36,5 mg Subst.: 3,10 ccm n/10-NaOH.

Ber. CH_3CO 24,59 Gef. CH_3CO 24,09

Diacetyl-dihydrosantonsäure-methylester

Darstellung wie Methylester der Santonsäure (S. 124). Dicke Prismen aus Essigester–Petroläther; Schmp. 151°. Mischschmelzpunkt mit dem nach Harries[2]) dargestellten Diacetyl-dihydrosantonsäure-methylester 151°.

---

[1]) Ann. Chem. 440, 430 (1924). [2]) A. a. O.

4,755 mg Subst.: 11,488 mg CO_2, 3,323 mg H_2O.

$C_{20}H_{28}O_6$ (364,3)	Ber. C 65,91	H 7,75
	Gef. „ 65,97	„ 7,82

Verseifung der Diacetyl-dihydrosantonsäure

0,4 g Diacetyl-dihydrosantonsäure wurden mit 10 ccm 10prozent. Natronlauge 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nadeln aus Essigester-Petroläther; Schmp. 190 bis 192°. Mischschmelzpunkt mit Dihydrosantonsäure 190 bis 192°.

Verseifung des Acetyl-lactons

1 g Acetyl-lacton wurde mit 20 ccm 10prozent. Natronlauge übergossen und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Farblose Nadeln aus Essigester–Petroläther Schmp. 190—192°. Mischschmelzpunkt mit Dihydrosantonsäure 190—192°.

Behandlung von α-Tetrahydro-santonin mit Kalilauge

2 g α-Tetrahydrosantonin wurden mit 4,5 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser durch Erwärmen in Lösung gebracht und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung angesäuert. Dann wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung eingeengt. Der auskrystallisierte Stoff wurde abgesaugt. Ausbeute 1,5 g. Die gebildete α-Tetrahydro-santoninsäure fängt bei 85° an zu sintern und ist bei 115° klar geschmolzen. Nach dem Erstarren und erneutem Schmelzen liegt der Schmelzpunkt bei 125—130°.

Überführung der α-Tetrahydro-santoninsäure in α-Tetrahydro-santonin

1,5 g α-Tetrahydro-santoninsäure wurden in Äther gelöst und auf dem Wasserbad 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ätherische Lösung wurde eingeengt. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol 158°. Mischschmelzpunkt mit α-Tetrahydro-santonin 158°.

Behandlung von α-Santoninoxyd mit Kalilauge

1,5 g α-Santoninoxyd (Schmp. 214°) wurden mit 3,5 g Ätzkali in 7,5 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Schmp. 214°. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 214°.

Behandlung von Monochlor-santonin mit Kalilauge

1,3 g Monochlor-santonin wurden in einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 6,5 g Wasser unter Erwärmen gelöst und dann 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war ein schwach gelbes Öl. Es wurde in Alkohol mit Tierkohle aufgekocht. Blättchen, Schmp. 224° u. Zers. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 224° u. Zers.

Behandlung von Desmotropo-santonin mit Kalilauge

1,8 g Desmotropo-santonin wurden mit einer Lösung von 7 g Ätzkali in 15 ccm Wasser versetzt und nach dem Auflösen in der Wärme 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 260°. Mischschmelzpunkt mit Desmotropo-santonin 260°.

Behandlung von Artemionsäure mit Kalilauge

0,5 g Artemionsäure wurden in $2^1/_2$ ccm Kalilauge gelöst, die 1,3 g Kaliumhydroxyd enthielten, 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein schwach gefärbtes Öl zurück, aus dem sich nach einigem Stehen Krystalle abschieden. Diese wurden vorsichtig mit wenig Äther gewaschen. Nadeln aus Essigester–Petroläther. Schmp. 208°. Mischschmelzpunkt mit Artemionsäure 208°.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 139, Heft 5—6 2. Februar 1934

Mitteilung aus dem ehemaligen chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden

Das Verhalten der Santonsäure beim oxydativen Abbau

(Studien in der Santoninreihe, 19. Mitteilung)

Von **Edgar Wedekind** und **Irmgard Jäckh**[1])

(Eingegangen 16. Oktober 1933)

Welche Hindernisse bei dem in der vorstehenden Arbeit auseinandergesetzten Konstitutionsproblem der Santonsäure sich ergeben, wenn man mit Hilfe der üblichen Methoden des oxydativen Abbaus an die Aufgabe herantritt, möge aus den weiter unten näher zu beschreibenden Versuchen hervorgehen, aus denen auch der ausgesprochene Unterschied in dem Verhalten von Santoninsäure einerseits und von Santonsäure andererseits besonders deutlich hervortritt.

Schon Francesconi[2]) versuchte durch Oxydation der Santonsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung Einblicke in die Konstitution der Santonsäure zu gewinnen. Die dabei erhältliche vierbasische Santorsäure $C_{13}H_{18}O_8$, mit der wir uns auch von neuem befaßt haben, bzw. deren Umwandlungsprodukte gestatten aber keine sicheren Schlüsse hinsichtlich des Konstitutionsproblems, so daß die von Francesconi vorgeschlagene Konstitutionsformel der Santonsäure — namentlich bei dem heutigen Stande der Santoninchemie — nicht diskutabel erscheint.

Andere Oxydationsmittel wirken entweder gar nicht ein oder liefern nicht krystallisierbare Produkte, bzw. führen

[1]) Vgl. „Beiträge zur Kenntnis des Santonins und der Santonsäure" von I. Jäckh, Inaugural-Dissert. der Universität Göttingen, 1931.

[2]) Francesconi, Gazz. chim. Ital. 22, I, 197 (1892).

zu Verbindungen, die zwar krystallinisch und einheitlich sind, aber hinsichtlich der Grundfrage nicht weiterführen. Ersteres gilt z. B. für Ozon, das trotz merklicher Wirkung keine brauchbaren Produkte entstehen läßt.[1]) Dagegen konnten wir mit Hilfe von 15prozent. Hydroperoxyd in alkalischer Lösung und von Kaliumhypobromit schön krystallisierte Oxydationsprodukte fassen. Mit Hydroperoxyd entstand eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_3$, die sich als Ketomonocarbonsäure erwies und eine durch Wasserstoff auflösbare Kohlenstoffdoppelbindung enthält. Die Dihydroverbindung erhält noch die unveränderte Ketogruppe. Diese Säure bezeichnen wir einstweilen als Aposantonsäure, weil sie ein Kohlenstoffatom weniger enthält, als das Ausgangsmaterial. Da sie als solche keine Klärung für die Grundfrage zu bringen versprach und selbst erst hinsichtlich ihrer Struktur zu klären war, wurde die Aposantonsäure oxydativ weiter behandelt; da Permanganat sowohl in acetonischer, als auch in sodaalkalischer Lösung versagte, wurde zunächst mit Chromsäureanhydrid in Eisessig gearbeitet. Dabei lieferte der Neutralteil eine gut krystallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_4$, die sich bei näherer Untersuchung als ein Diketolacton erwies, das sich durch heiße Lauge zu der entsprechenden Diketo-oxy-monocarbonsäure $C_{14}H_{20}O_5$ aufspalten ließ. Das Diketo-lacton enthält im Gegensatz zur Aposantonsäure keine Doppelbindung mehr. Über den Verlauf der Oxydation der Santonsäure durch Hydroperoxyd und den Vorgang bei der weiteren Behandlung der so erhältlichen Aposantonsäure mit Eisessig–Chromsäure lassen sich bei dem derzeitigen Stand der Dinge keine bestimmten Angaben machen; es ist aber wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Santonsäure zunächst eine Keto-oxy-dicarbonsäure $C_{15}H_{22}O_6$ entsteht, die spontan Kohlendioxyd abspaltet, worauf eine mit erneutem Ringschluß verbundene Umlagerung erfolgt. Die Umwandlung der Aposantonsäure in das Diketo-lacton spielt sich wahrscheinlich unter intermediärer Erzeugung einer seitenkettenständigen $CO–CH_3$-Gruppe unter gleichzeitiger Anlagerung der Elemente des Wassers an die Doppelbindung ab.

[1]) Dasselbe gilt für acetonisches Permanganat und Chromsäure in Eisessig.

Die Oxydation der Santonsäure mit Kaliumhypobromit in alkalischer Lösung nimmt dagegen einen ganz anderen Verlauf. Die dabei entstehende Säure (in heißem Wasser lösliche Nadeln vom Zersp. 215°) besitzt die Formel $C_{15}H_{20}O_6$. Die freie Säure selbst lieferte zwar bei der Analyse auf die Formel mit 14 Kohlenstoffatomen stimmende Werte, doch sprechen die Analysen sämtlicher Derivate für die Formel $C_{15}H_{20}O_6$. Die Differenz in den Analysenwerten der freien Säure gegenüber ihren Derivaten beruht wohl darauf, daß sie aus Wasser umkrystallisiert, $^1/_2$ Mol Wasser festhält. Denn als die ebengenannte Säure mit 5prozent. wäßriger Alkalilauge gekocht und aus wasserfreien organischen Lösungsmitteln krystallisiert wurde, resultierte eine Säure vom Schmelzpunkt 198°, deren Analysenwerte auf die Formel $C_{15}H_{20}O_6$ gut stimmten. Von den sechs Sauerstoffatomen entfallen zwei auf eine Carboxylgruppe; zwei weitere Sauerstoffatome gehören je einer Hydroxylgruppe an, denn es ließ sich leicht ein Diacetylderivat von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_8$ gewinnen, welches bei der Behandlung mit Diazomethan den zugehörigen Monomethylester ergab. Zur weiteren Charakterisierung wurde die ursprüngliche Säure auch mit Diazomethan behandelt, wobei ein Methoxymonomethylester der Formel $C_{17}H_{24}O_6$ entstand. Eine Ketogruppe ließ sich in der Säure mit den üblichen Reagentien nicht nachweisen, ebensowenig ein Lactonring. Auf jeden Fall bleibt die Natur zweier Sauerstoffatome noch ungeklärt und damit auch die Konstitution dieser „Oxy-santonsäure".

Wir haben dann versucht, mit der von Francesconi seinerzeit erhaltenen Santorsäure $C_{13}H_{18}O_8$ (vgl. oben) auf andere Weise weiter zu kommen, als der italienische Forscher. Zu diesem Zweck wurde die Säure mit Essigsäureanhydrid[1]) destilliert; hierbei entstand ein Ringketon (Schmp. 203—204°) von der empirischen Formel $C_{12}H_{14}O_4$, welches ein gut krystallisierendes Oxim lieferte, aber keine neuen Gesichtspunkte für die Konstitution der Santonsäure ergab. Ähnlich ging es

[1]) Francesconi hat durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein „Dianhydrid" vom Schmp. 134° erhalten. Gazz. chim. Ital. 22, I, 181 (1892); 23, II, 457 (1893); 29, II, 181 (1899); es ist auch schon von einem Keton $C_{12}H_{14}O_4$ die Rede, das aber bei 180° schmelzen soll.

mit der ebenfalls von Francesconi zuerst dargestellten Santolsäure[1]), welche bisher nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydroxam-santolsäureanhydrid[1]) (aus Santonsäureoxim durch Behandlung mit salpetriger Säure) zugänglich war. Nach dem Vorbilde der Darstellung von α-Campholensäure[2]) aus Campheroxim durch Wasserentziehung fanden wir einen bequemeren Weg in der Einwirkung von 25 prozent. Schwefelsäure auf Santonsäureoxim. Die so erhaltene Santolsäure $C_{15}H_{20}O_5$ erwies sich mit dem Präparat aus Hydroxam-santolsäureanhydrid identisch. Francesconi und Ferrulli gaben seinerzeit für Santolsäure (Schmp. 166—167°) die Formel $C_{15}H_{22}O_5$ an. Nach unseren gut stimmenden Analysen kommt aber der Santolsäure die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{15}H_{20}O_5$ zu; auch fanden wir den Schmelzpunkt um 10° höher, als die italienischen Forscher angeben. Ferner stellten wir fest, daß die Santolsäure eine leicht hydrierbare Kohlenstoffdoppelbindung enthält. Die Dihydro-santolsäure $C_{15}H_{22}O_5$ zersetzt sich bei 160°.

Beschreibung der Versuche

Aposantonsäure

3 g Santonsäure wurden in 50 ccm 2prozent. Kalilauge in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten eine Lösung von 20 ccm Perhydrol und 20 ccm Wasser hinzugegeben. Nach 24 Stunden wurde das Oxydationsprodukt mit verdünnter Salzsäure als weißer Krystallbrei ausgefällt. Die ausgefällte Säure wurde abgesaugt, gut getrocknet und aus möglichst wenig heißem Benzol umkrystallisiert. Kleine farblose Krystalle vom Schmp. 164—165°; Ausbeute 0,86 g.

4,88, 4,906 mg Subst.: 12,615, 12,780 mg CO_2, 3,65, 3,77 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_3$ (263)	Ber. C 71,13	H 8,54
	Gef. „ 70,89, 71,05	„ 8,55, 8,60

Molekulargewichtsbestimmung: 0,0094, 0,0066, 0,0091, 0,0083 g Subst. in 0,1239, 0,0775, 0,0854, 0,1067 g Campher: Δ = 12,5, 13,25, 18,25, 12,0°.

Mol.-Gew. für $C_{14}H_{20}O_3$ Ber. 236 Gef. 244, 257, 233, 259.

---

[1]) Francesconi u. F. Ferrulli, Gazz. chim. Ital. **33**, I, 188 (1903).
[2]) Vgl. u. a. O. Wallach, Ann. Chem. **269**, 330 u. 334 (1892).

Polarisation: Eine 0,8592prozent. Lösung von Aposantonsäure in Methanol im dm-Rohr: $\alpha = +\ 0{,}85^0$ und $[\alpha]_D^{18} = +\ 98{,}93^0$.

Titration: 0,30 g Aposantonsäure neutralisierten 12,74 ccm n/10-KOH; folglich ist die Säure einbasisch.

Äquivalentgewicht: Ber. 236 Gef. 235

Oxim. 1 g Aposantonsäure wurde in Methanol gelöst, mit 0,24 g methylalkoholischem Kali neutralisiert und mit einer Lösung von 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat in Methanol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser angespritzt, wobei sich weiße Flocken ausschieden. Das Oxim zersetzte sich bei 181—183°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Methanol stieg der Zersetzungspunkt auf 185—186°; leicht löslich in Methanol, Äthanol und Essigester, unlöslich in Benzol.

2,963 mg Subst.: 0,157 ccm N_2 (22,5°, 753 mm).

$C_{14}H_{21}O_3N$ (251) Ber. N 5,58 Gef. N 6,07

Dihydroaposantonsäure

1 g Aposantonsäure wurde in Methanol gelöst und mit Platinschwarz als Katalysator in der Schüttelente unter Wasserstoffdruck hydriert. Es wurden 115 ccm Wasserstoff aufgenommen (berechnet für 1 Doppelbindung: 95 ccm H_2). Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der letzte Rest des Methanols im Vakuumexsiccator entfernt; die zunächst ölig zurückbleibende Säure wurde allmählich krystallin. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester und hochsiedendem Petroläther (80—90°) im Verhältnis 1:1 erhielt man farblose Nädelchen vom konstanten Zersetzungsp. 205—206°.

4,737, 4,820 mg Subst.: 12,220, 12,475 mg CO_2, 3,89, 4,05 mg H_2O.

$C_{14}H_{22}O_3$ (238) Ber. C 70,53 H 9,31

Gef. „ 70,39, 70,58 „ 9,18, 9,40

Oxim. 0,4 g Dihydroaposantonsäure wurden in Methanol gelöst, mit 0,1 g methylalkoholischem Kali neutralisiert und mit einer Lösung von 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat in Methanol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aufarbeitung wie oben. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem

Methanol zersetzte sich das Oxim (Nadeln) konstant bei 188° bis 189°.

4,769 mg Subst.: 11,585 mg CO_2, 3,85 mg H_2O. — 3,268 mg Subst.: 0,150 ccm N (27°, 759 mm).

$C_{14}H_{23}O_3N$ (253)	Ber. C 66,35	H 9,16	N 5,53
	Gef. „ 66,28	„ 9,03	„ 5,25

Die Reduktion der Aposantonsäure nach Clemmensen führte zu einem fast farblosen Öl, das aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Die Oxydation der Aposantonsäure mit acetonischem bzw. sodaalkalischem Permanganat ergab keine krystallisierbaren Produkte.

Oxydation der Aposantonsäure mit Chromsäureanhydrid

5 g Aposantonsäure wurden in 330 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 12,5 g Chromsäureanhydrid in 5 ccm Wasser und 220 ccm Eisessig aus einem Tropftrichter langsam zugegeben. Das Oxydationsgemisch wurde $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade auf 70—75° erwärmt und dann etwas schweflige Säure hinzugefügt, um überschüssiges Chromsäureanhydrid zu reduzieren. Die Eisessiglösung wurde sodann mit etwa $1\,^1/_2$ Liter Wasser verdünnt und kräftig ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gut durchgewaschen und mit Soda in einen neutralen und sauren Anteil zerlegt. Im Neutralteil befand sich ein Körper, der nach 2maligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 159—160° konstant schmolz; die Ausbeute: 0,7 g. Die Substanz verhält sich gegen Lackmuspapier neutral und ist in Soda unlöslich; dagegen löst sie sich in heißer Kalilauge.

4,816, 4,822 mg Subst.: 11,915, 11,915 mg CO_2, 3,18, 3,16 mg H_2O.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250)	Ber. C 67,17		H 7,25
	Gef. „ 67,45, 67,40		„ 7,34, 7,33

Molekulargewichtsbestimmung: 0,0065, 0,0054 g Subst. in 0,063, 0,0498 g Campher: Δ = 16,0, 15,5°.

Mol.-Gew. für $C_{14}H_{18}O_4$	Ber. 250	Gef. 258, 280

Oximierung des Diketo-lactons. 0,5 g des Diketolactons wurden in Methanol gelöst und eine Lösung von 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat in Methanol und 1 g Calciumcarbonat

hinzugegeben. Das Oximierungsgemisch wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das Oxim krystallisierte aus Methanol und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren den Zersetzungsp. 228°.

4,723 mg Subst.: 10,425 mg CO_2, 3,08 mg H_2O. — 3,208 mg Subst.: 0,284 ccm N_2 (20,5°, 745 mm).

$C_{14}H_{20}O_4N_2$ (280)	Ber. C 59,96	H 7,19	N 10,00
	Gef. „ 60,23	„ 7,30	„ 10,07

Versuche zur Hydrierung des Diketo-lactons mit Hilfe von Platinschwarz als Katalysator verliefen negativ.

Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf das Diketo-lacton

0,5 g Diketo-lacton wurden in 10 ccm 5prozent. wäßriger Kalilauge $^1/_2$ Stunde am Steigrohr gekocht, wobei das Diketo-lacton allmählig in Lösung ging. Die gut gekühlte Lösung wurde dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben farblose Krystalle, die saure Reaktion zeigten und sich leicht in Soda lösten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester zersetzte sich die Säure bei 200—202°.

4,526 mg Subst.: 10,40 mg CO_2, 3,07 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_5$ (268)	Ber. C 62,64	H 7,52
	Gef. „ 62,67	„ 7,59

Oxydation der Santonsäure mit Kaliumhypobromit; Oxysantonsäure

25 g Santonsäure wurden in 500 ccm 5prozent. Kalilauge gelöst und eine Lösung von 25 ccm Brom in 1500 ccm 5procent. Kalilauge hinzugegeben. Das Oxydationsgemisch erwärmte sich; es schied sich etwas Tetrabromkohlenstoff (Schmp. 92°) aus. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur 14 Tage stehen gelassen. Es wurde dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert, zum Entfernen des überschüssigen Broms etwas schweflige Säure hinzugefügt und wiederholt ausgeäthert. Die nach der Aufarbeitung hinterbleibende Säure wurde aus wenig heißem Wasser bis zum konstanten Zersetzungsp. (215°) umkrystallisiert; Ausbeute 7,2 g.

4,980, 4,644, 4,591, 5,013 mg Subst.: 10,735, 9,900, 9,990, 10,820 mg CO_2, 3,12, 2,90, 2,89, 3,11 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_6$ (284) Ber. C 59,11 H 7,09
$C_{15}H_{20}O_6 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (305)
Ber. „ 59,02 „ 6,89
Gef. „ 58,80, 58,77, 58,82, 58,86 „ 7,01, 6,99, 7,04, 6,94

Molekulargewichtsbestimmung: 0,177, 0,165 mg Subst. in 1,885, 1,765 mg Campher: $\Delta = 13{,}3,\ 12{,}2^0$.

Mol.-Gew. für $C_{14}H_{20}O_6$ Ber. 284 Gef. 284, 306

Polarisation: Eine 0,996procent. Lösung der Substanz in Methanol drehte im 1 dm-Rohr um + 0,14°; $[\alpha]_D^{18} = +\ 15{,}63$.

Titration in der Kälte: 0,3537 g neutralisierten 12,32 ccm n/10-KOH; in der Hitze: 0,3385 g neutralisierten 11,50 ccm n/10-KOH.

Äquivalentgewicht für $C_{14}H_{20}O_6$ Ber. 284 Gef. 287, 294

Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff. 0,1687 g Subst.: 30,4 ccm CH_4 (19°, 737 mm). (Dampfspannung des Pyridins bei 14° 16 mm).

$C_{14}H_{20}O_6$ (284) Ber. 2OH 11,9 Gef. 2OH 12,21

Versuche zur Gewinnung eines Oxims bzw. Semicarbazons verliefen negativ.

Methylester. Zu einer Lösung von 1 g der Säure vom Zersetzungsp. 215° in Methanol wurde eine ätherische Lösung von Diazomethan aus 1,5 g Nitrosomethylurethan gegeben. Das Gemisch blieb einen Tag stehen; erhalten wurde ein farbloses Öl, das durch Anreiben mit einem Petroläther–Äthergemisch nach mehreren Tagen krystallin wurde; leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Essigester und Benzol. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol schmilzt er unter Zersetzung konstant bei 87—90°.

4,630, 4,680, 4,949 mg Subst.: 10,690, 10,835, 11,450 mg CO_2, 3,08, 3,18, 3,24 mg H_2O. — 3,429, 3,063, 3,325 mg Subst.: 4,850, 4,600, 4,885 mg AgJ.

$C_{17}H_{24}O_6$ (324,2)

Ber. C 62,92 H 7,46 CH_3O 19,12
Gef. „ 62,98, 63,13, 63,10 „ 7,45, 7,61, 7,33 „ 18,68, 19,84, 19,42

0,0082 g Subst. in 0,0834 g Campher: $\Delta = 11{,}75^0$.

Mol.-Gew. für $C_{17}H_{24}O_6$ Ber. 324 Gef. 335

Diacetyl-oxysantonsäure

2 g der Säure vom Zersetzungsp. 215° wurden in 6 ccm Pyridin gelöst und mit 3 ccm Essigsäureanhydrid versetzt.

Das Gemisch blieb 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann in viel Wasser gegeben. Das Acetylierungsprodukt schied sich zunächst ölig ab; es wurde bis zum Verschwinden des Pyridingeruches mit Wasser gewaschen und erstarrte schließlich krystallin. Es ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther (80—90°). Zur Reinigung wurde das Diacetylderivat in wenig Benzol gelöst und mit etwa der gleichen Menge Petroläther versetzt; schöne farblose Nädelchen, die sich bei 192° zersetzten.

Acetylbestimmung.[1]) 0,3170 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure 17,42 ccm n/10-Natronlauge.

4,652, 4,558 mg Subst.: 10,305, 10,035 mg CO_2, 2,59, 2,52 mg H_2O.

$C_{19}H_{24}O_8$ (380)	Ber. C	59,97	H	6,36	CH_3CO	22,62
	Gef. „	60,44, 60,07	„	6,23, 6,19	„	23,64

Verseifung. 0,5 g Diacetylderivat wurden in Methanol gelöst und mit 0,4 g Kaliumhydroxyd 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Man erhielt farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sich bei 215° zersetzten; Mischschmelzpunkt mit Oxysantonsäure 215°.

4,557 mg Subst.: 9,850 mg CO_2, 2,88 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O_6$ (284)	Ber. C	59,11	H	7,09
$C_{15}H_{20}O_6 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (305)	Ber. „	59,02	„	6,89
	Gef. „	58,95	„	7,07

Diacetyl-oxy-santonsäure-methylester

0,4 g Diacetylderivat wurden mit Diazomethan, wie oben, umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt farblose Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester konstant bei 142° schmolzen.

4,670, 5,032 mg Subst.: 10,430, 11,255 mg CO_2, 2,52, 2,89 mg H_2O. — 3,280, 3,276 mg Subst.: 2,035, 2,04 mg AgJ.

$C_{20}H_{26}O_8$ (394,2)	Ber. C	60,88	H	6,65	CH_3O	7,86
	Gef. „	60,93, 61,00	„	6,04, 6,43	„	8,20, 8,23

Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf Oxysantonsäure

1 g Substanz wurde in 50 ccm einer 5prozent. wäßrigen Kalilauge gelöst und 2 Stunden am Steigrohr gekocht. Nach

[1]) Nach K. Freudenberg u. H. Hess, Ann. Chem. 448, 121 (1926).

dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach der Aufarbeitung hinterblieben farblose Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester–Petroläther (hochsiedend 80—90°) konstant bei 198° schmolzen.

4,866, 4,871 mg Subst.: 10,83, 10,91 mg CO_2, 2,97, 3,01 mg H_2O.

$C_{15}H_{20}O_6$ (296,2)	Ber. C 60,77	H 6,81
	Gef. „ 60,70, 61,08	„ 6,82, 6,92

Oxydation der Santonsäure mit Ozon

Eine Lösung von 2 g Santonsäure in 75 ccm Chloroform wurde im Verlauf von 7 Stunden ozonisiert. Weder der in üblicher Weise gewonnene saure[1]) noch der neutrale Anteil führten zu krystallisierbaren Produkten.

Destillation der Santorsäure mit Essigsäureanhydrid

2,5 g Santorsäure wurden in einer kleinen Retorte mit 5 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und das Anhydrid abdestilliert. Der Rückstand wurde dann im Vakuum destilliert. Bei 15 mm und 320° Luftbadtemperatur ging ein schwach rot gefärbtes Destillat über, das im Retortenhals krystallin erstarrte und mit Aceton herausgelöst wurde. Die dunkel gefärbte acetonische Lösung wurde vor dem Abdestillieren des Acetons dreimal mit Tierkohle durchgekocht. Das Aceton wurde dann abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester unter Zugabe von etwas Petroläther (30—40°) krystallisierte die Substanz in feinen farblosen Nädelchen vom Schmp. 203—204°.

5,138 mg Subst.: 12,12 mg CO_2, 2,92 mg H_2C.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222,1)	Ber. C 64,84	H 6,35
	Gef. „ 64,87	„ 6,36

Oxim des Ringketons $C_{12}H_{14}O_4$. 0,15 g Substanz wurden in Methanol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von 0,1 g Hydroxylaminchlorhydrat unter Zugabe von etwas Calciumcarbonat 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Oxim schmolz roh bei 208° u. Zers. und starker Braunfärbung.

[1]) Der mit Diazomethan erhältliche Methylester zersetzte sich, auch bei der Hochvakuumdestillation.

Zur Reinigung wurde es in wenig heißem Methanol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser angespritzt. Nach mehreren Tagen schieden sich farblose Nadeln aus, die sich bei 223° unter vorhergehender Braunfärbung zersetzten.

Hydroxam-santolsäure-anhydrid[1])

Zu einer Lösung von 4 g Santonsäure-oxim in 12 ccm Eisessig wurde allmählich eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 24 ccm Wasser hinzugegeben; es entwickelten sich nitrose Gase. Beim Stehen schied sich das Hydroxam-santolsäure-anhydrid krystallin aus, das nach einiger Zeit abgesaugt und getrocknet wurde; Rohausbeute 1,5 g. Aus verd. Äthanol umkrystallisiert zersetzte sich das Hydroxam-santolsäure-anhydrid bei 235° (Francesconi und Ferulli geben den Schmelzpunkt zu 226—227° an).

Santolsäure[1])

a) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydroxam-santolsäure-anhydrid

1,3 g Hydroxam-santolsäure-anhydrid wurden mit 60 ccm Schwefelsäure (1 : 1) etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Substanz allmählich in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, ausgesalzen und gut ausgeäthert. Erhalten wurden bräunlich gefärbte Krystalle, die mit viel Öl vermengt waren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester unter Zugabe von Petroläther (30—40°) wurde die Santolsäure in farblosen Krystallen erhalten, die sich bei 178—180° zersetzten.[2])

b) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Santonsäure-oxim

3 g Santonsäure-oxim wurden mit 20 ccm 25prozent. Schwefelsäure 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung ausgesalzen und ausgeäthert. Es hinterblieb ein braunes Öl, das mit Essigester aufgenommen und mit Tierkohle durchgekocht wurde.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Francesconi u. Ferulli geben einen Schmelzpunkt von 166 bis 167° an.

Nach dem Einengen schieden sich Krystalle aus, die sich bei 176° zersetzten; nach dem Umkrystallisieren aus Essigester mit Petroläther entstanden farblose Drusen vom Zersetzungspunkt 178—180°. Der Mischschmelzpunkt mit Santolsäure aus Hydroxam-santolsäure-anhydrid ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

5,089, 5,053 mg Subst.: 11,980, 11,905 mg CO_2, 3,33, 3,31 mg H_2O.

$C_{15}H_{20}O_5$ (280,16)	Ber. C 64,25		H 7,20
	Gef. „ 64,20	64,26	„ 7,32 7,33

Dihydro-santolsäure

1 g Santolsäure wurde in Methanol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 0,1 g Palladiumchlorür in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wurden 110 ccm Wasserstoff aufgenommen (berechnet für eine Doppelbindung: 80 ccm Wasserstoff). Erhalten wurde ein helles Öl, das nach längerem Stehen im Exsiccator krystallin erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester–Petroläther (30—40°) wurden farblose Krystalle vom Zersetzungsp. 160° erhalten.

5,040 mg Subst.: 11,810 mg CO_2, 3,43 mg H_2O.

$C_{15}H_{22}O_5$ (282,13)	Ber. C 63,79		H 7,86
	Gef. „ 63,91		„ 7,62

Versuche zur Hydrierung der Santonsäure mit Platin-oxyd verliefen ebenso negativ, wie alle früheren Versuche mit anderen Katalysatoren.

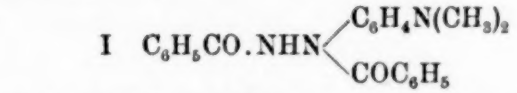
Der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung bei der Materialbeschaffung herzlichst gedankt, ebenso der Firma I.-D. Riedel & Co. in Berlin-Britz für ihr Entgegenkommen bei der Beschaffung von Santonin.

Über p-Dimethylamino- und p-Diäthylamino-phenylhydrazin

Von **R. Stollé** und **K. Th. Gunzert**[1])

(Eingegangen am 27. November 1933)

R. Stollé[2]) gewann bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Azodibenzoyl neben viel Dibenzhydrazid Di-(p-dimethylaminophenyl)methan und in geringen Mengen das Anlagerungsprodukt eines Moleküls Dimethylanilin an ein Molekül Azodibenzoyl, das eine intensive Rotfärbung mit Chlorkalklösung zeigte, und dem er die Formel eines N,N'-Dibenzoyl-p-dimethylaminophenylhydrazins zuteilte.



I $C_6H_5CO.NHN\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\COC_6H_5\end{cases}$

Versuche zur Darstellung von p-Dimethylaminophenylhydrazin waren damals fehlgeschlagen, da bei der Reduktion des p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorids und des aus diesem hergestellten p-Dimethylaminodiazobenzolsulfosauren Natriums stets weitergehende Hydrierung bis zum p-Aminodimethylanilin eintrat. Die Reduktion des Sulfonats gelang durch Verwendung von Natriumhyposulfit[3]); p-Dimethylaminophenylhydrazinhydrochlorid konnte dann durch Spaltung der Sulfosäure gewonnen werden. Auf dem gleichen Wege gelang die Darstellung des p-Diäthylaminophenylhydrazinhydrochlorids. Bei Gelegenheit der Herstellung der Diazoniumchloride wurden auch die entsprechenden Diazoniumborfluoride untersucht, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit[4]) besonders gut zur Kennzeichnung der Diazoniumverbindungen eignen.

---

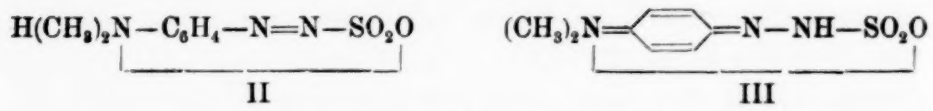
[1]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

[2]) Ber. **45**, 2680 (1912).

[3]) Vgl. Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 457; **1921**, I, 491.

[4]) Ztschr. angew. Chem. **37**, 712; Ber. **60**, 116 (1927).

Die p-Dimethylaminodiazobenzolsulfosäure zeigt eine eigentümliche Polymorphie oder Isomorphie. Beim Ansäuern des Na-Salzes in der Kälte erhält man zunächst gelbe Nadeln, die sich unter Wasser allmählich in rotviolette Krystalle umwandeln, sich jedoch bei sofortigem Absaugen und Trocknen rein gewinnen lassen und bei Ausschluß von Feuchtigkeit haltbar sind. Die gelben Nadeln zeigen weiter eine sehr auffallende Erscheinung, indem bei starkem Reiben mit einem Metallspatel oder Glasstab an den geriebenen Stellen eine deutliche Rotfärbung auftritt, die nach ganz kurzer Zeit wieder verschwindet. Der Vorgang läßt sich verschiedentlich wiederholen. Es könnte der gelben, labilen Form eine azoide, der rotvioletten, stabilen Form eine chinoide Formel beizulegen sein.



II III

Das durch Reduktion von p-Dimethyldiazobenzolsulfosaurem Natrium mit Schwefelwasserstoff erhaltene, ziemlich zersetzliche, in festem und gelöstem Zustande intensiv rotgefärbte Produkt stellt wohl ein Hydrosulfid (in der azoiden oder chinoiden Form) mit einem Molekül Schwefelwasserstoff[1]) dar.

Es gelang auch, p-Dimethylaminophenylhydrazinsulfosaures Natrium unmittelbar aus p-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid bei Einwirkung von Natriumhyposulfit, wohl unter Zwischenbildung des Diazosulfonats (durch Umsetzung mit dem aus ersterem an der Luft sehr rasch entstehenden Natriumbisulfit entstanden) zu gewinnen.

Die salzsauren Salze des p-Dimethylamino- und p-Diäthylaminophenylhydrazins sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit einige Zeit haltbar; die freien Basen dagegen zersetzen sich auch bei Kühlung in ganz kurzer Zeit, so daß sie nicht in freiem Zustand erhalten werden konnten.[2]) Die Zersetzlichkeit der freien Dialkylaminophenylhydrazine bedingt also die Erfolglosigkeit der Darstellungsversuche, die erstens bei höherer Temperatur und zweitens bei alkalischer Reaktion verlaufen,

---

[1]) Ber. **29**, 272 (1896).

[2]) Vgl. dagegen das beständige 2,4-Dinitro-5-hydrazino-N-dimethylanilin, Ber. **54**, 674 (1921).

und den Grund, daß andererseits die Benzoylierung nur bei Anwendung von Kaliumcarbonat und einer Chloroformlösung von Benzoylchlorid gelang. Das so gewonnene N,N'-p-Dimethylaminophenylhydrazin stimmt mit dem durch Anlagerung von Dimethylanilin an Azodibenzoyl erhaltenen Körper überein, so daß die Strukturformel des letzteren sichergestellt ist. Die tiefrote Färbung, die sowohl die Monobenzoyl-, wie auch die Dibenzoylverbindung des p-Dimethylaminophenylhydrazins mit Chlorkalk zeigen, beruht auf der Bildung von p-Dimethylaminophenyl-azo-benzoyl.

IV $(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NCOC_6H_5$

Bei der Dibenzoylverbindung muß, wohl durch die oxydierende Wirkung des Chlorkalks [1]), die Abspaltung einer Benzoylgruppe vorausgehen.

Versuchsteil

p-Dimethylaminobenzoldiazonium-borfluorid

Eine konz. wäßrige Lösung von 3,2 g p-Aminodimethylanilin-dihydrochlorid wurde nach Zusatz von 1,5 ccm konz. Salzsäure mit Natriumnitrit diazotiert. Die bräunliche Lösung wurde in eisgekühlte überschüssige Borfluorwasserstoffsäure eingetragen; die ausfallenden hellgelbgrünen Kryställchen wurden mit wenig Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Dieselben schmelzen bei etwa 150° unter starker Gasentwicklung. Ausbeute 2,2 g.

0,1606 g Subst.: 26,4 mm N (27°, 751 mm).

$C_8H_{10}N_3F_4B$ Ber. N 17,88 Gef. N 17,82

Das Borfluorid ist nicht in Äther, mäßig in heißem Wasser und Alkohol löslich. Die Krystalle zersetzen sich allmählich am Licht. Die wäßrige Lösung kuppelt mit alkalischer β-Naphthol- oder R-Salzlösung.

p-Dimethylaminodiazobenzolsulfosaures Natrium

wurde nach R. Stollé [2]) durch Einfließenlassen der konz. wäßrigen Lösung des Diazoniumchlorids in Natriumbisulfitlauge

[1]) Die Abspaltung einer Benzoylgruppe bei Einwirkung von Natronlauge in der Kälte hat nicht statt, gelingt aber mittels Hydrazinhydrat. Rotfärbung von Dibenzoylphenylhydrazin tritt bei Einwirkung von Chlorkalklösung nicht ein. [2]) Ber. **45**, 2681 (1912).

(D. 1,33) oder eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit dargestellt. Die sich abscheidenden orangegelben Blättchen krystallisierten aus Wasser in glänzenden Prismen, die beim Trocknen über Schwefelsäure undurchsichtig und matt wurden.

1,6223 g Subst. (lufttrocken): 0,2857 g Gewichtsverlust.[1]) — 0,2662 g Subst.: 31,3 ccm N (12°, 768 mm).

$C_8H_{10}O_3N_3SNa.3H_2O$ Ber. N 13,77 H_2O 17,71 Gef. N 14,00 H_2O 17,61

0,1814 g Subst. (wasserfrei): 27,2 ccm N (20°, 755 mm). — 0,3625 g Subst. (wasserfrei): 0,1007 g Na_2SO_4.

$C_8H_{10}O_3N_3SNa$ Ber. N 16,73 Na 9,16 Gef. N 16,96 N 9,00

Das Salz ist in etwa 15 Teilen kaltem, viel leichter in heißem Wasser löslich, wobei auch in der Siedehitze kaum Zersetzung eintritt, löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, aus dem es in feinen eigelben Nadeln krystallisiert.

0,112 g Subst.: 16,1 ccm N (15°, 748 mm). — 0,1232 g Subst.: 0,1112 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}O_3N_3SNa$ Ber. N 16,73 S 12,77 Gef. N 16,60 S 12,40

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam, Schwefeldioxyd oder Hydrazinhydrat konnte als Reaktionsprodukt nur p-Aminodimethylanilin in Form der Benzalverbindung gefaßt werden.

Das Ammoniumsalz wurde aus dem Diazoniumchlorid und Ammoniumsulfit gewonnen. Rotes Krystallpulver, aus Wasser rote Nadeln, die sich bei etwa 200° zersetzen. Im Schwefelsäureexsiccator tritt kein Gewichtsverlust ein.

0,2823 g Subst.: 57,7 ccm N (19°, 750 mm).

$C_8H_{14}O_3N_4S$ Ber. N 22,76 Gef. 23,08

Leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, nicht in Äther, wenig in Alkohol löslich.

p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosäure (II oder III)

5 g p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium wurden in kaltgesättiger wäßriger Lösung mit 10 ccm 2 n-Salzsäure versetzt. Die unter Eiskühlung sich ausscheidenden gelben Nadeln wurden nach $^1/_2$ Stunde unter Vermeidung stärkeren Drückens abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und sofort über Schwefel-

[1]) Im Schwefelsäureexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was mehrere Tage in Anspruch nahm.

säure getrocknet. Die so gewonnenen gelben Nadeln zersetzen sich bei etwa 115°, wobei die Schnelligkeit des Erhitzens eine Rolle spielt. Ausbeute 2,6 g.

0,2550 g Subst.: 41,1 ccm N (18°, 764 mm).

$C_8H_{11}O_3N_3S$ Ber. N 18,34 Gef. N 18,65

Mäßig löslich in Wasser, nicht in Äther, kaum in Alkohol.

Zerdrückt man die gelben Nadeln vorsichtig zu einem feinen Pulver, so färbt sich dieses bei starkem Reiben mit einem Metallspatel oder Glasstab auffallenderweise an den betreffenden Stellen deutlich rot, wird dann aber nach ganz kurzer Zeit wieder hellgelb.

Andererseits gehen die gelben Nadeln, auch als Krystallpulver, in Gegenwart von Feuchtigkeit in eine andere rotviolette Form über, die auch erhalten wird, wenn man die beim Versetzen des Natriumdiazosulfonates mit Salzsäure erhaltene Ausscheidung etwa 12 Stunden stehen läßt, wobei die gelben Nadeln in derbe rotviolette Prismen mit stahlblauem Oberflächenglanz übergehen, die sich bei etwa 118°[1]) zersetzen. Ein Gemisch der gelben und der rotvioletten Form zersetzte sich bei 116°. Ausbeute 3,6 g aus 5 g Natriumdiazosulfonat.

0,1360 g Subst.: 21,7 ccm N (15°, 751 mm).

$C_8H_{11}O_3N_3S$ Ber. N 18,34 Gef. N 18,36

Die rotviolette Form ist in Wasser etwas schwerer löslich als die gelbe. Nicht in Äther, kaum in Alkohol löslich.

Eine Lösung von 2,3 g (10 MM) der rotvioletten Säure in 20 ccm Natronlauge [enthaltend 0,4 g (10 MM) NaOH] schied bei Ansäuern mit einigen Tropfen konz. Salzsäure bei Eiskühlung geringe Menge der gelben Form ab.

Krystallographische Angaben über die gelben und die rotvioletten Krystalle der p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosäure und Dichtebestimmungen derselben[2])

1. Gelbe Krystalle

Farbe (Ostwald) . . . . . nc gelb 3

Strichfarbe (Ostwald) . . . . na gelb 2

[1]) Nach Ber. 45, 2683 (1912) soll eine rotviolette Farbe bei 144° schmelzen; es gelang nicht, diese wieder zu erhalten.

[2]) Erstere verdanken wir der Güte des Herrn Prof. Erdmannsdörffer, letztere der des Herrn Prof. Hieber.

Säulchen ohne Endbegrenzung. Sehr gute Spaltung parallel Längsrichtung. Schräg dazu unter 73° weitere Spaltbarkeit.

Senkrechter Austritt einer Bisektrix, Achsenwinkel anscheinend groß. Optisch positiv. Im Drehapparat wurde das Vorhandensein einer gerade auslöschenden Zone nachgewiesen, also monoklin.

Die Haltbarkeit der gelben Krystalle ist sehr verschieden; sie gehen meist an der Luft in die roten Krystalle über, halten sich aber z. T. tagelang unverändert im Exsiccator.

Die durch Reiben vorübergehend erhaltene rote Form ließ sich nicht isolieren.

Die Lösung in Wasser zeigte verschiedenes Verhalten:

Gelegentlich bildet sich die rote Substanz 2, aber keineswegs immer. Neben ihr, oder allein für sich krystallisieren wieder die gelben Krystalle aus. Diese zeigen gleiche Winkelverhältnisse wie oben.

In einem anderen Versuch blieb die Lösung klar und ging in eine dunkelgelbe gallertartige Masse über. Impfen mit der roten Substanz 2 blieb ohne Einfluß. Erst bei völligem Eintrocknen entstanden wenig Sphärolithe der gelben Substanz.[1])

2. Rotviolette Krystalle

Farbe nach Ostwald . . . . pg rot 8
Strichfarbe nach Ostwald. . . na kreß 6

Z. T. parallel der Längsrichtung verzwillingt. Die Endkanten sind teilweise durch schmale Flächen abgestumpft.

Die Bestimmung der relativen optischen Richtungen α' und γ' sind infolge der hohen Eigenfarbe und der schlecht erkennbaren Interferenzfarben unsicher. (Wahrscheinlich triklin.)

Der Übergang der gelben in die rote Substanz verläuft derart, daß unregelmäßige Aggregate der roten Substanz unter Beibehaltung der Form der gelben Substanz langsam vorwärts wachsend die gelbe Substanz ganz verdrängen.

---

[1]) Die optischen Untersuchungen fanden in Vaselinöl statt, worin die gelbe Substanz nicht merklich löslich war.

Dichtebestimmungen der p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosäure

Die Dichtebestimmungen wurden nach dem pyknometrischen Verdrängungsverfahren mit Paraffinum liquidum als Sperrflüssigkeit ausgeführt. Es kam eine hochsiedende Fraktion vom Sdp. 200—240° bei 6 mm und der Dichte d 25/4° = 0,84758 zur Anwendung. Die Überschichtung der eingewogenen, feingepulverten Substanz mit der Meßflüssigkeit erfolgte im Hochvakuum einer Ölpumpe, wobei sorgfältig auf die Austreibung der im Paraffin noch enthaltenen Luft zu achten ist.

Präparat	Einwaage g	verdr. Paraffin g	Dichte (25/4°)
rote Form	0,4378	0,2374	1,563
	0,4378	0,2376	1,561
gelbe Form	0,6912	0,4145	1,41
	0,4742	0,2862	1,40

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium

Bildung von p-Dimethylamino-diazobenzol-hydrosulfid-Schwefelwasserstoff

In eine Lösung von 5 g p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaurem Natrium in 250 ccm Wasser wurde etwa 5 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der flockige, bei Wiederholung des Versuchs gelegentlich in krystalliner Form ausfallende Niederschlag von dunkelbrauner Farbe (2,5 g) wurde abgesaugt und getrocknet. Derselbe verpuffte im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt bei 75°.

Das Rohprodukt wurde zur Reinigung in ein siedendes Gemisch von einem Teil Benzol und 2 Teilen Ligroin (Siedepunkt 40—60°) eingetragen, wobei Gasentwicklung bemerkbar war. Die von nicht gelösten Anteilen getrennte Lösung wurde zur Vermeidung weiterer Zersetzung sofort in einer Kältemischung abgekühlt. Das ausfallende rote, nicht längere Zeit haltbare Krystallpulver zeigte grünen Oberflächenglanz, verpuffte nach dem Trocknen bei 78° und zeigte nur annähernd stimmende Analysenzahlen.

0,1639 g Subst.: 26,1 ccm N (15°, 762 mm). — 0,1970 g Subst.: 0,4270 g $BaSO_4$.

$C_8H_{11}N_3S.H_2S$	Ber. N 19,52	S 29,80
	Gef. „ 18,60	„ 29,77

Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht mit intensiv roter Farbe löslich. Beim Erhitzen der Lösungen tritt ziemlich schnell unter Stickstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung Entfärbung ein.

p-Dimethylaminophenylhydrazin-sulfosäure

wurde durch Reduktion von p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaurem Natrium mit Natriumhyposulfit, statt wie früher angegeben[1]) mit Zinn(2)-chlorid, dargestellt:

Die tiefrotgelbe Lösung von 25 g p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaurem Natrium in etwa 400 ccm Wasser (kaltgesättigt) wurde nach und nach mit in kleinen Mengen frisch hergestellter gesättigter Natriumhyposulfitlösung versetzt, bis unter Entfärbung der Lösung Abscheidung von farblosen Blättchen eintrat, die sich bei Eiskühlung noch vermehrte. Ausbeute 18 g. Farblose Blättchen, die bei 179° u. Zers.[1]) schmelzen.

0,1918 g Subst.: 31,0 ccm N (20°, 753 mm). — 0,1621 g Subst.: 0,1664 g $BaSO_4$.

$C_8H_{13}O_3N_3S$	Ber. N 18,18	S 13,87
	Gef. „ 18,24	„ 14,10

0,2985 g Subst. verbrauchen 0,0736 g KOH; ber. 0,0724 g KOH (Indicator Phenolphthalein).

Die Sulfosäure ist wenig in kaltem, besser in heißem Wasser, nicht in Äther, kaum in Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung sowie Fehlingsche Lösung erst in der Siedehitze.

Kocht man so lange mit wenig Wasser, bis eben klare Lösung eintritt, so scheidet sich beim Erkalten p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures p-Aminodimethylanilin ab.

p-Dimethylaminophenylhydrazinsulfosaures Natrium

Eine wäßrige Aufschlämmung von 2,3 g (10 MM) p-Dimethylaminophenylhydrazinsulfosäure wurde mit einer natronalkalischen Natriumhyposulfitlösung [15 ccm 2n-NaOH (30 MM)

[1]) Ber. 45, 3683 (1912); der Schmelzpunkt wurde damals etwas höher zu 189° bestimmt.

und 1,7 g (10 MM) $Na_2S_2O_4$] unter Erwärmen zur Lösung gebracht. Die sich beim Erkalten abscheidenden glänzenden, farblosen Blättchen wurden abgesaugt, schnell mit wenig Wasser und Alkohol ausgewaschen und sofort im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine weitere Reinigung des Natriumsalzes war wegen der leichten Oxydierbarkeit nicht möglich.

0,2529 g Subst.: 25,9 ccm N (21°, 749 mm). — 0,1964 g Subst.: 0,1691 g $BaSO_4$. — 0,1649 g Subst.: 0,0453 g Na_2SO_4.

$C_8H_{12}O_3N_3SNa$	Ber. N 16,60	S 12,67	Na 9,08
	Gef. „ 15,83	„ 11,83	„ 8,90

Das Salz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Bei Luftzutritt wird die farblose wäßrige Lösung sehr rasch rotgelb unter Bildung von p-dimethylaminodiazobenzolsulfosaurem Natrium, das sich infolge geringerer Löslichkeit in kleinen Prismen abscheidet. Auch das trockne Natriumsalz ist an der Luft nicht haltbar.

p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures p-Aminodimethylanilin

2 g p-Dimethylaminophenylhydrazinsulfosäure wurden in mehreren Anteilen mit wenig Wasser so lange zum Sieden erhitzt, bis eben klare Lösung eintrat. Die aus den vereinigten intensiv gelben Lösungen sich beim Abkühlen mit Eis abscheidenden Flocken wurden abgesaugt und stellten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe rechteckige Blättchen dar, die bei 149° u. Zers. schmelzen. Der Zersetzungspunkt einer Mischung der Verbindung mit dem zur Kennzeichnung aus p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaurem Natrium und p-Aminodimethylanilindihydrochlorid dargestellten Produkt sank nicht.

0,1068 g Subst.: 18,0 ccm N (17°, 748 mm). — 0,1141 g Subst.: 0,0714 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{23}O_3N_5S$	Ber. N 19,18	S 8,78
	Gef. „ 19,16	„ 8,60

Das Salz ist mäßig in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von p-Dimethylaminodiazobenzolsulfosaurem Silber[1]), das sich auf Zusatz von Ammoniak dunkel färbt.

[1]) Ber. 45, 2683 (1912).

p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures p-Aminodiäthylanilin

wurde durch Zusammengeben der gesättigten wäßrigen Lösungen von 2,5 g (10 MM) p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaurem Natrium und 2,4 g (10 MM) p-Aminodiäthylanilin-dihydrochlorid als gelbgrüne Ausscheidung erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbgrüne Blättchen, die bei 158° u. Zers. schmelzen.

0,1336 g Subst.: 21,2 ccm N (17°, 744 mm). — 0,1615 g Subst.: 0,0986 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{27}O_3N_5S$	Ber. N 17,81	S 8,15
	Gef. „ 17,94	„ 8,39

Mäßig in Wasser, nicht in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol löslich.

Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen roten Niederschlag des Silbersalzes; auf Zusatz von Ammoniak tritt Reduktion ein. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich nach Zusatz von Natriumacetat mit Benzaldehyd ein gelbes Kondensationsprodukt gewinnen, das durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe als Benzal-p-aminodiäthylanilin[1]) gekennzeichnet wurde.

p-Dimethylaminophenylhydrazin-dihydrochlorid

Eine in Kältemischung gekühlte Aufschlämmung von 23 g p-Dimethylaminophenylhydrazinsulfosäure in 70 ccm Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt. Im Laufe einiger Stunden hatten sich die Blättchen der Hydrazinsulfosäure in ein weißes Krystallpulver verwandelt, dessen Menge durch Zusatz von 200 ccm Äther vermehrt wurde. Dieses wurde abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und schmilzt bei 161° u. Zers. Ausbeute 22 g.

0,2848 g Subst. (mit $PbCrO_4$ verbrannt)[2]): 44,7 ccm N (18°, 757 mm). 0,1313 g Subst.: 0,1674 g AgCl.

[1]) Aus äquimolekularen Mengen p-Aminodiäthylanilin und Benzaldehyd gewonnen. Aus Alkohol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 93°.

0,1280 g Subst.: 12,8 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{17}H_{20}N_2$	Ber. N 11,11	Gef. N 11,20

[2]) Die Verbindung zersetzt sich bei der Mischung mit trocknem Kupferoxyd sehr rasch, langsamer mit Bleichromat, so daß auch dann die Stickstoffbestimmung nicht genau wird.

$C_8H_{13}N_3.2HCl$	Ber. N 18,76	Cl 31,65
	Gef. „ 17,98	„ 31,54

Spielend in Wasser, nicht in Äther, mäßig in Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung in der Kälte. Das Salz zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Braunfärbung.

Die Hydrazinbase ist außerordentlich unbeständig. Versetzt man die wäßrige Lösung des Dihydrochlorids mit überschüssiger verdünnter Natronlauge, Soda- oder Natriumacetatlösung, so scheiden sich allmählich seidig glänzende gelbe Blättchen aus, die bei Eiskühlung einige Minuten beständig sind, sich aber mehr oder weniger schnell schon beim Absaugen unter Aufblähen in eine dunkle Schmiere verwandeln.

Leicht in Wasser, nicht in Äther, wenig in Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte, scheidet andererseits mit wäßriger Silbernitratlösung erst auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure Silberchlorid ab.

Benzal-p-dimethylaminophenylhydrazin

Eine Lösung von 2,2 g (10 MM) p-Dimethylaminophenylhydrazindihydrochlorid in 30 ccm Wasser wurde mit 1 g (10 MM) Benzaldehyd unter allmählichem Zusatz von Sodalösung durchgeschüttelt. Die sich abscheidenden gelben Flocken wurden abgesaugt, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hellgelbgrüne, glänzende Blättchen, die bei 138° unter Gasentwicklung und Rotfärbung schmelzen und sich bei längerem Aufbewahren zersetzen.

0,1349 g Subst.: 0,3735 g CO_2, 0,0879 g H_2O. — 0,1567 g Subst.: 24 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{15}H_{17}N_3$	Ber. C 75,26	H 7,16	N 17,57
	Gef. „ 75,51	„ 7,29	„ 17,65

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Verbindung löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird erst in der Hitze reduziert.

Das Salicylaldehydkondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in gelben glänzenden Blättchen vom Schmp. 185°.

0,1424 g Subst.: 20,6 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{15}H_{17}ON_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,45

N,N'-Dibenzoyl-p-dimethylamino-phenylhydrazin (I)

Ein Gemisch von 10 g p-Dimethylaminophenylhydrazindihydrochlorid, 50 ccm Chloroform, 25 ccm Benzoylchlorid und 25 ccm trocknem Kaliumcarbonat wurden unter häufigem Umschütteln 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Das heiße Reaktionsgemisch wurde abgenutscht; der Rückstand wurde mehrfach mit Chloroform ausgewaschen. Der beim Eindunsten der getrockneten Lösungen hinterbleibende dunkelbraune schmierige Rückstand stellt nach Behandeln mit Äther ein weißes festes Pulver (etwa 10 g) dar, das, zunächst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisiert, feine Prismen vom Schmp. 199° lieferte. Der Schmelzpunkt sinkt nicht bei Mischung mit dem nach R. Stollé[1]) durch Anlagerung von Dimethylanilin an Azodibenzoyl gewonnenen Körper.

0,1845 g Subst.: 0,4971 g CO_2, 0,1012 g H_2O. — 0,1602 g Subst.: 16,7 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N_3$	Ber. C 73,50	H 5,89	N 11,70
	Gef. „ 73,60	„ 6,15	„ 11,87

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in warmem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Verbindung löst sich in Natronlauge oder verdünnter Salzsäure, nicht in Sodalösung. Aus der Lösung in Natronlauge fällt nach Zusatz von verdünnter Essigsäure die unveränderte Dibenzoylverbindung aus. Die alkoholische Lösung zeigt mit Chlorkalklösung unter Abspaltung einer Benzoylgruppe und Bildung des später beschriebenen Azokörpers intensive Rotfärbung, mit Natronlauge und Perhydrol tritt erst in der Wärme schwache Rotfärbung auf. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Dibenzoylverbindung fällt deren Hydro-

[1]) Ber. 45, 2680 (1912); vgl. auch K. Leffler, „Über Anlagerungsreaktionen mit Azodicarbonester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924, S. 11.

chlorid in glänzenden weißen Blättchen aus, die sich bei etwa 196° unter Gasentwicklung zersetzen.

0,2117 g Subst.: 19,5 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N_3.HCl$ Ber. N 10,62 Gef. N 10,56

Als Nebenprodukt bei der Benzoylierung von p-Dimethylaminophenylhydrazin konnte aus den in Alkohol schwer löslichen Anteilen in kleinen Mengen Monobenzoyl-p-aminodimethylanilin[1]) gewonnen werden.

Monobenzoyl-p-dimethylaminophenylhydrazin

Eine Lösung von Dibenzoyl-p-dimethylamino-phenylhydrazin in absolutem Alkohol wurde nach Zusatz von reichlich Hydrazinhydrat 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abdestillieren des Alkohols schieden sich beim Abkühlen farblose Nadeln ab, deren Menge sich nach Zusatz von Eiswasser vermehrte. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, getrocknet und aus wenig Benzol umkrystallisiert. Feine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 145°, die sich bei Luftzutritt allmählich rot färben.

0,2127 g Subst.: 31,1 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{15}H_{17}ON_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,30

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, sehr leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung zeigt beim Stehen an der Luft allmählich, bei Zusatz von Chlorkalklösung sofort schöne Rotfärbung unter Bildung der Azoverbindung, mit alkoholischer Ferrichloridlösung violettrote Färbung; letztere zeigt auch die alkoholische Lösung der Azoverbindung mit Ferrichlorid.

Beim Zusatz von Natronlauge zu dem aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällten Körper tritt keine Lösung ein.[2])

[1]) Zum Vergleich aus p-Aminodimethylanilin und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann gewonnen. Aus Alkohol längliche viereckige Blättchen vom Schmp. 225°.

0,1516 g Subst.: 15,7 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,67 Gef. N 11,62

[2]) Monobenzoyl-phenylhydrazin ist unter den gleichen Bedingungen leicht in Natronlauge löslich.

p-Dimethylaminophenyl-azo-benzoyl (IV)

Eine Aufschlämmung von 2,5 g (10 MM) Monobenzoyl-p-dimethylamino-phenylhydrazin in etwa 50 ccm Äther wurde mit 20 ccm gesättigter, frischbereiteter Chlorkalklösung durchgeschüttelt. Die tiefrote ätherische Lösung wurde abgetrennt. Die wäßrige Aufschlämmung wurde dann nochmals mit Äther nach Zusatz frischer Chlorkalklösung durchgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden mit Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Die sich zuletzt abscheidenden roten Nadeln wurden vorsichtig herausgelesen und zeigten den Schmelzpunkt 124°.

0,1773 g Subst.: 25,6 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{15}H_{15}ON_3$ Ber. N 16,60 Gef. N 16,57

Die Azoverbindung läßt sich aus warmer ätherischer Lösung, wenn auch in schlechter Ausbeute, als rotes Krystallpulver mit grünem Oberflächenglanz gewinnen. Dieses schmilzt bei 126° und beginnt bei weiterem Erhitzen sich erst über 200° unter Gasentwicklung zu zersetzen. Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Durch Natronlauge wird die Verbindung ziemlich rasch unter Entfärbung zersetzt. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit natronalkalischer Natriumhyposulfitlösung tritt Reduktion zu Monobenzoyl-p-dimethylaminophenylhydrazin ein.

p-Dimethylaminophenyl-azo-benzoyl wurde auch erhalten, als Dibenzoyl-p-dimethylamino-phenylhydrazin in der gleichen Weise wie bei der Darstellung aus der Monobenzoylverbindung angegeben, mit Chlorkalk behandelt und mit Äther ausgeschüttelt wurde.

p-Diäthylaminobenzoldiazoniumchlorid

Zu einer in Kältemischung gekühlten Aufschlämmung von 24 g (100 MM) p-Aminodiäthylanilin-dihydrochlorid in 70 ccm Alkohol wurde unter Rühren 15 g (130 MM) Amylnitrit getropft, wobei unter Grün-, dann Rotbraunfärbung allmählich Lösung eintrat. Das nach mehrstündigem Stehen sich auf Zusatz von 500 ccm Äther abscheidende braune Öl erstarrte auch beim Auswaschen mit viel Äther nicht, auch nicht bei

Abkühlung auf −20°. Zu weiteren Versuchen wurde das so gewonnene p-Diäthylamino-benzoldiazoniumchlorid ohne weitere Reinigung benutzt.

Auch das entsprechend aus dem Sulfat des p-Aminodiäthylanilins gewonnene Diazoniumsulfat konnte nicht in fester Form gewonnen werden.

p-Diäthylaminobenzoldiazonium-borfluorid

Eine Lösung von p-Aminodiäthylanilin in konz. Salzsäure wurde unter guter Kühlung mit der berechneten Menge 25proz. Natriumnitritlösung diazotiert. Die nach Zusatz eines eiskalten, eben noch sauren Gemischs von 40prozent. Borfluorwasserstoffsäure und 25prozent. Natronlauge ausfallende feinkrystallinische Ausscheidung wurde abgesaugt, mit wenig Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Gelbes Krystallpulver, das bei etwa 113° u. Zers. schmilzt.

0,1609 g Subst.: 23,0 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{10}H_{14}N_3F_4B$ Ber. N 15,98 Gef. N 15,86

Ziemlich leicht in Wasser, nicht in Äther, mäßig in Alkohol löslich; krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nädelchen. Die wäßrige Lösung kuppelt sofort mit alkalischer β-Naphthollösung, langsamer mit alkalischer R-Salzlösung.

p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium

wurde durch Einfließenlassen der möglichst konz. Lösung des rohen p-Diäthylaminobenzoldiazoniumchlorids in eine kaltgesättigte Lösung von Natriumsulfit gewonnen. (Mit Natriumbisulfitlauge entstand keine Abscheidung.) Die sich abscheidenden, glänzenden Blättchen wurden abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen.

Das Rohprodukt (lufttrocken) ergab Analysenwerte, die einen Gehalt von 6 Mol. Krystallwasser anzeigen:

2,3352 g Subst.: 0,6535 g Gewichtsverlust (über P_2O_5). — 0,2752 g Subst.: 25,0 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{10}H_{14}O_3N_3SNa.6H_2O$ Ber. H_2O 27,90 N 10,85
Gef. „ 27,99 „ 10,24

Das Natriumsalz stellt aus Alkohol umkrystallisiert ein eigelbes Krystallpulver dar.

0,2277 g Subst.: 30,3 ccm N (16°, 737 mm). — 0,2468 g Subst.: 0,2100 g $BaSO_4$. — 0,1665 g Subst.: 0,0418 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_{14}O_3N_3SNa$	Ber. N 15,05	S 11,48	Na 8,3
	Gef. „ 14,95	„ 11,68	„ 8,13

Leicht in Wasser, nicht in Äther, schwer in kaltem, besser in heißem Alkohol löslich.

Die wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen roten, seidig glänzenden Niederschlag des ziemlich lichtempfindlichen Silbersalzes.[1])

Auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zur gesättigten Lösung des Natriumsalzes tritt keine Abscheidung ein.

Beim mehrstündigen Erhitzen des Natriumsalzes mit der 10fachen Menge Natriumbisulfitlauge auf dem Wasserbad wird Hydrazin abgespalten.

p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Kalium

fiel auf Zusatz der wäßrigen Lösung des Diazoniumchlorids zu einer Kaliumsulfitlösung als gelber Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert gelbes Krystallpulver.

0,2701 g Subst.: 35,0 ccm N (22°, 752 mm). — 0,1634 g Subst.: 0,1290 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{14}O_3N_3SK$	Ber. N 14,23	S 10,86
	Gef. „ 14,46	„ 10,84

Leicht in Wasser, mäßig in kaltem, besser in heißem Alkohol löslich.

p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Ammonium

wurde aus dem Diazoniumchlorid und Ammoniumsulfit gewonnen und stellte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein gelbbraunes Krystallpulver dar, das sich bei etwa 185° zersetzt.

0,2355 g Subst.: 43,1 ccm N (19°, 751 mm). — 0,2295 g Subst.: 0,1995 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{18}O_3N_4S$	Ber. N 20,43	S 11,69
	Gef. „ 20,69	„ 11,94

Leicht in Wasser und heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol löslich.

---

[1]) Versuche, dasselbe mit der berechneten Menge Salzsäure oder mit H_2S zu zerlegen, wurden noch nicht gemacht.

p-Diäthylamino-phenylhydrazinsulfosäure

Eine gesättigte wäßrige Lösung von 28 g p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaurem Natrium wurde mit in kleineren Mengen frisch hergestellter, gesättigter Natriumhyposulfitlösung versetzt, bis die tiefgelbe Lösung vollständig entfärbt war. Die sich allmählich abscheidenden farblosen Blättchen, deren Menge durch Kühlung mit Eis vermehrt wurde, wurden abgesaugt, mit viel Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Sie schmelzen bei 132° u. Zers. Ausbeute 19,5 g.

0,1311 g Subst.: 18,2 ccm N (15°, 761 mm). — 0,1545 g Subst.: 0,1428 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{17}O_3N_3S$	Ber. N 16,21	S 12,37
	Gef. „ 16,19	„ 12,69

Wenig in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich. Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Schwefeldioxyd. Als Zersetzungsprodukt konnte nur p-Aminodiäthylanilin in Form der Benzalverbindung[1]) herausgearbeitet werden.

p-Diäthylaminophenylhydrazin-dihydrochlorid

Die Spaltung der p-Diäthylamino-phenylhydrazinsulfosäure wurde entsprechend der Dimethylaminoverbindung[2]) durch Einleiten von Salzsäuregas in die eisgekühlte alkoholische Aufschlämmung der Säure durchgeführt. Die durch Zugabe von Äther vervollständigte Abscheidung des farblosen Reaktionsprodukts wurde abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Feine, farblose Nadeln vom Zersetzungsp. 164°. Ausbeute 24 g (95 MM).

0,1560 g Subst. mit $PbCrO_4$ verbrannt[3]): 22,2 ccm N (14°, 761 mm). — 0,1679 g Subst.: 0,1919 g AgCl.

$C_{10}H_{17}N_3 . 2HCl$	Ber. N 16,87	Cl 28,13
	Gef. „ 16,68	„ 28,27

Spielend in Wasser, nicht in Äther, schwer in Alkohol löslich. Auf Zusatz von Natriumacetatlösung konnte auch bei guter Kühlung das freie Hydrazin nicht gefaßt werden.

---

[1]) Vgl. S. 150, Anm. 1.
[2]) Vgl. S. 150.
[3]) Beim Mischen mit trocknem Kupferoxyd trat Zersetzung ein.

Das Dihydrochlorid gab in wäßriger Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd nach Zusatz von Soda- oder Natriumacetatlösung schmierige Abscheidungen, die sich auch bei guter Kühlung bald unter Gasentwicklung zersetzten.

p-Diäthylaminophenylhydrazon-hydrochlorid des p-Tolylaldehyds

Eine Lösung von 2,5 g (10 MM) p-Diäthylaminophenylhydrazindihydrochlorid in 10 ccm Wasser wurde mit 1,2 g (10 MM) p-Tolylaldehyd durchgeschüttelt und tropfenweise mit einer Sodalösung, enthaltend etwa 5 MM, Na_2CO_3 versetzt. Die aus der sauren Lösung sich abscheidenden weißen Flocken wurden abgesaugt, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wurde die Lösung des Rohproduktes in wenig absolutem Alkohol tropfenweise mit Äther versetzt, bis beim Kratzen mit einem Glasstab ein weißes Krystallpulver ausfiel. Die Abscheidung desselben wurde durch weiteren Ätherzusatz erhöht. Aus Aceton Krystallpulver, das sich nach Rotfärbung und Sintern bei 165° zersetzt.

0,2631 g Subst.: 31,0 ccm N (22°, 754 mm). — 0,1686 g Subst.: 0,0764 g AgCl.

$C_{18}H_{23}N_3.HCl$	Ber. N 13,23	Cl 11,16
	Gef. „ 13,17	„ 11,21

Mäßig in Wasser, kaum in Äther, sehr leicht in Alkohol, mäßig in heißem Aceton löslich.

Die wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung keinen Niederschlag von Silberchlorid; das Gemisch färbt sich aber sehr schnell dunkel unter Reduktion.

N,N'-Dibenzoyl-p-diäthylaminophenylhydrazin

Ein Gemisch von 3,5 g p-Diäthylaminophenylhydrazindihydrochlorid mit 20 ccm Chloroform, 7,5 g Benzoylchlorid und 10 g entwässertem Kaliumcarbonat wurde unter häufigem Umschütteln 9 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Chloroformlösung wurde heiß abgesaugt; nach wiederholtem Auswaschen des Rückstandes mit heißem Chloroform wurden die vereinigten Filtrate über Calciumchlorid getrocknet und eingedunstet. Der ölige Rückstand wurde beim

Behandeln mit Äther allmählich fest und stellt aus Alkohol umkrystallisiert ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 159° dar.

0,1349 g Subst.: 0,3670 g CO_2, 0,0831 g H_2O. — 0,2031 mg Subst.: 19,7 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{24}H_{25}O_2N_3$	Ber. C 74,38	H 6,51	N 10,85
	Gef. „ 74,25	„ 6,89	„ 10,95

Nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Verbindung löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure, sowie in Natronlauge, nicht in Sodalösung. Die alkoholische Lösung zeigt auch in großer Verdünnung mit Calciumhypochloritlösung schöne Rotfärbung, die auf Zusatz von Natronlauge oder von verdünnten Mineralsäuren verschwindet.

Monobenzoyl-p-aminotriphenylamin

3 g p-Aminotriphenylamin-hydrochlorid[1]) wurde mit einem Überschuß von Benzoylchlorid und Natronlauge $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt. Die sich ausscheidenden grauen Flocken stellen aus Alkohol umkrystallisiert feine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 209° dar.

0,2269 g Subst.: 15,5 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{25}H_{20}ON_2$	Ber. N 7,69	Gef. N 7,78

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Verbindung löst sich nicht in Salzsäure und Natronlauge.

Benzal-p-aminotriphenylamin

$(C_6H_5)_2N{-}C_6H_4{-}N{=}CH{-}C_6H_5$

6 g (20 MM) salzsaures p-Aminotriphenylamin wurden mit 2,2 g (20 MM) Benzaldehyd verrieben. Die zunächst entstehende rote schmierige Masse wurde allmählich fest und lieferte auf Zusatz von Sodalösung hellbraune Flocken, die abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Gelbgrüne, feine Prismen vom Schmp. 145°.

[1]) Nach Ber. 41, 3511 (1908) dargestellt. Schmilzt bei etwa 240° unter Dunkelblaufärbung.

0,1833 g Subst.: 13,7 ccm N (26°, 748 mm).

$C_{25}H_{20}N_2$ Ber. N 8,05 Gef. N 8,14

Nicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

p-Diphenylaminobenzoldiazoniumchlorid

Eine Aufschlämmung von 29 g p-Aminotriphenylaminhydrochlorid in 80 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 15 ccm alkoholischer Salzsäure unter Rühren und Kühlung in Kältemischung nach und nach mit 20 g Amylnitrit versetzt, wobei unter Grün-, dann Braunfärbung allmählich Lösung, weiterhin Abscheidung eines gelbbraunen Krystallpulvers eintrat, dessen Menge nach Zugabe von Äther sich im Verlauf einiger Stunden noch vermehrte. Das Rohprodukt schmolz nach dem Auswaschen mit Äther bei etwa 150° u. Zers. und wurde zu weiteren Versuchen ohne Reinigung benutzt.

Leicht in Wasser, nicht in Äther, mäßig in Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung kuppelt mit alkalischer β-Naphthol- und R-Salzlösung.

p-Diphenylaminobenzoldiazonium-borfluorid

Eine Aufschlämmung von 3 g p-Aminotriphenylaminhydrochlorid in 30 ccm Wasser wurde nach Zusatz von 5 ccm 2 n-Salzsäure mit 10prozent. Natriumnitritlösung diazotiert. Die orangerote Lösung gab auf Zusatz von 40prozent. Borfluorwasserstoffsäure eine käsige gelbe Fällung, die allmählich dunkler und schmierig wurde und sich schließlich in ein ziegelrotes Krystallpulver verwandelte; dieses zersetzt sich, mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, bei 162°.

0,1511 g Subst.: 16,0 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{18}H_{14}N_3F_4B$ Ber. N 11,70 Gef. N 11,75

Kaum in Wasser, nicht in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich, aus dem es als rotes Krystallpulver krystallisiert. Die wäßrige Lösung kuppelt mit alkalischer β-Naphthollösung.

p-Diphenylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium

Eine gesättigte wäßrige Lösung von 21,5 g p-Diphenylamino-benzoldiazoniumchlorid wurde mit etwa 100 ccm einer

kaltgesättigten Natriumsulfitlösung versetzt. Die zunächst eintretende gelbe, käsige Abscheidung wurde sehr rasch unter Orangefärbung schmierig. Es trat dann allmählich großenteils Lösung ein, aus der sich sehr bald eigelbe Flocken abschieden. Diese wurden abgesaugt, getrocknet und stellten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine gelbe Nadeln dar, die sich beim raschen Erhitzen bei etwa 120° unter vorhergehendem Schrumpfen zersetzen.

0,1360 g Subst.: 13,9 ccm N (26°, 749 mm). — 0,1334 g Subst.: 0,0839 g $BaSO_4$. — 0,1575 g Subst.: 0,0303 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_{14}O_3N_3SNa$	Ber. N 11,20	S 8,55	Na 6,13
	Gef. „ 11,18	„ 8,64	„ 6,23

Sehr leicht in Wasser, nicht in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die gelben Krystalle färben sich am Sonnenlicht deutlich hellbraun.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbernitratlösung einen Niederschlag des Silbersalzes in Form kleiner, roter, lichtempfindlicher Blättchen.

p-Diphenylaminophenylhydrazinsulfosäure konnte durch Reduktion der Sulfosäure mit Natriumhyposulfit nicht in reinem Zustand dargestellt werden.

Heidelberg.

Mitteilung aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn

Über eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung aktiver Wasserstoffatome

Von **O. Schmitz-Dumont** und **K. Hamann**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 7. November 1933)

In einer früheren Arbeit haben wir über eine Modifikation der von Tschugaeff und Zerewitinoff angegebenen Methode zur Bestimmung aktiver Wasserstoffatome berichtet.[1]) Das Wesentliche unserer Arbeitsweise liegt in der Möglichkeit, bis zur endgültigen Ablesung des Gasvolumens eine absolute Konstanz desselben abzuwarten.

Bei der oft notwendigen Anwendung von Pyridin ist das Verfahren meist nicht anwendbar, da dieses Lösungsmittel fast immer mit dem Grignardreagens unter Gasentwicklung reagiert. In welchem Maße sie in Erscheinung tritt, hängt nach unseren Erfahrungen in hohem Grade von der Natur der untersuchten Substanz[2]) und anderen Momenten, wie z. B. das Alter des Reagenses ab. Um auch in diesen Fällen zum Ziele zu gelangen, haben wir eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet auch bei längerer Dauer des Versuches den richtigen Wert unter Ausschaltung jeglicher Willkür zu finden. Im folgenden beschreiben wir unsere Arbeitsweise.

Über die Bestimmung aktiver H-Atome unter Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel. Bei Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei der Bestimmung aktiver

[1]) Ber. **66**, 73 (1933).

[2]) Vgl. H. Fischer u. P. Rothemund, Ber. **61**, 1269 (1928). Vgl. auch die folgende Arbeit: „Über die Acylverbindungen polymerer Indole".

H-Atome soll nach Zerewitinoff[1]) das Minimum des Gasvolumens der Berechnung zugrunde gelegt werden. Ein solches Minimum konnten wir nicht beobachten. Ähnliches fand Flaschenträger[2]), der den Endzustand als eingetreten betrachtet, wenn sich die Quecksilberkuppe der Gasbürette in 10 Sekunden um nicht mehr als 0,03 ccm (bei 1,5—2,0 ccm Gesamtvolumen) senkt. Die Erreichung dieses Endzustandes und damit die entwickelte Gasmenge werden, wie schon H. Fischer[3]) betont, von der Art und der Intensität des Schüttelns bedingt. Er liest das Gasvolumen nach 1 Minute kräftigen Schüttelns ab. In dieser ganzen Methodik liegt, wie auch H. Fischer[3]) bemerkt, eine gewisse Willkür, die keinen genauen Endpunkt des Gasvolumens zu bestimmen gestattet. Diese Unsicherheit wird noch dadurch erhöht, daß manche Stoffe die unter Gasentbindung verlaufende Reaktion zwischen dem Grignardreagens und dem Pyridin katalytisch beschleunigen.

Das entstehende Gasvolumen resultiert aus 2 Reaktionen, die nebeneinander verlaufen:

1. Reaktion der Substanz mit dem Grignardreagens.
2. Reaktion des Pyridins mit dem Reagens.

Um die durch Reaktion 1 entstehende Gasmenge genau zu bestimmen, ist es notwendig, das nach Reaktion 2 entwickelte Gasvolumen abzuziehen, was wir mittels einer einfachen graphischen Methode bewerkstelligen. Die nach gewissen Zeitintervallen abgelesenen Volumina werden als Funktion der Zeit graphisch dargestellt. Man erhält auf diese Weise Kurven (Fig. 1 u. 2), die alle aus einem steilen und einem flachen Ast bestehen. Letzterer verläuft mitunter waagerecht (vgl. Kurve I). Der steile Ast resultiert aus der Gasmenge, die durch die beiden Reaktionen 1 und 2 gebildet wird; seine Gestalt hängt weitgehend von der Art des Schüttelns ab (vgl. Kurve III und IV). Der flache Kurvenast stellt die alleinige Gasentwicklung aus Reaktion 2 dar. Um das Gasvolumen, welches die Substanz durch Reaktion 1 liefert zu finden, wird mittels des flachen Kurvenastes, der mindestens über $^1/_2$ Stunde geradlinig verlaufen muß, auf den zur Zeit

[1]) Ber. **40**, 2023 (1907).
[2]) Ztschr. physiol. Chem. **146**, 219 (1925).
[3]) Ber. **61**, 1268 (1928).

$t = 0$ gehörenden Wert extrapoliert (Verlängerung des flachen Kurvenastes bis zum Schneiden der Ordinate). Dieser Wert, von dem natürlich noch der Blindwert[1]) abzuziehen ist, wird der Berechnung zugrunde gelegt.

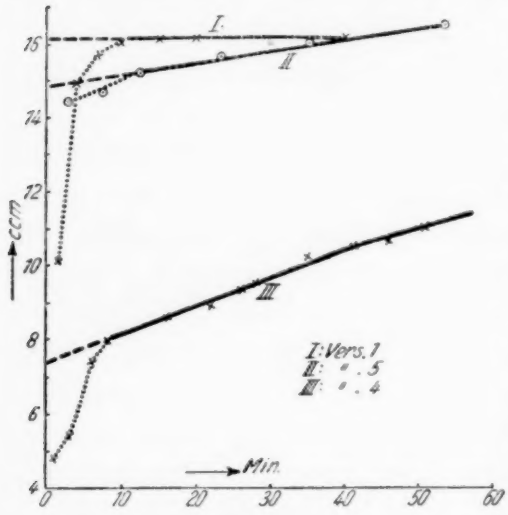


Fig. 1

Bei den meisten Versuchen zeigt der flache Kurvenast über die ganze Versuchsdauer (40 bis 90 Minuten) geradlinigen Verlauf. In seltenen Fällen jedoch fand nach 40—60 Minuten eine Verlangsamung der Gasentwicklung statt, wodurch noch ein zweiter Knickpunkt erhalten wurde (vgl. Kurve III u. V). Der Auswertung wird immer der **erste** flache, über wenigstens $^1/_2$ Stde. geradlinig verlaufende Kurvenabschnitt zugrunde gelegt.

In Tab. I sind die den wiedergegebenen Kurven entsprechenden Versuchsergebnisse zusammengestellt, die durchaus befriedigend sind. Meist werden etwas zu niedrige Resultate erhalten, die aber noch gut innerhalb der Fehlergrenze liegen.

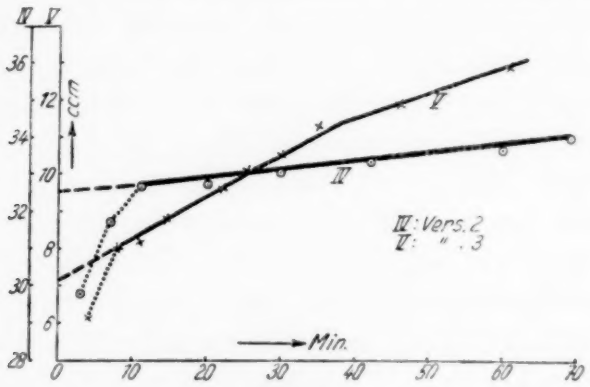


Fig. 2

Auch wenn die Substanz die ebenfalls gasliefernde Reaktion zwischen Pyridin und dem Reagens katalytisch stark beschleunigt, werden brauchbare Werte erhalten (vgl. Verss. 4 u. 3, Kurve III u. V). Von besonderem Interesse war die Unter-

[1]) Bei der Bestimmung des Blindwertes erhielten wir auch beim Arbeiten in Pyridin stets ein konstant bleibendes Volumen.

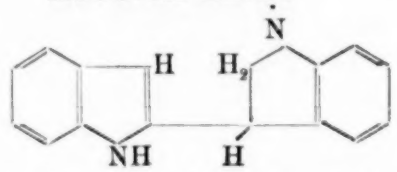
Tabelle I

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Einwaage g	Druck mm	Temp. (°)	Gasvol.[1] ccm	Blindwert (korr.) ccm	Gasvol. (korr.) abzüglich Blindwert	Aktive Wasserstoffatome Ber.	Aktive Wasserstoffatome Gef.	Reaktionstemp. (°)	Lösungsmittel
1	Tetramethyl-hämatoxylonol[2]	$C_{20}H_{22}O_7$	374	0,1735	764	10,5	16,1	5,7	9,6	1	0,93	Zimmertemp.	5,2 g Pyridin 12,6 g Xylol
2	Maleinsäureanhydrid+diindol[3]	$C_{20}H_{16}N_2O_3$	332	0,2218	767	8,0	32,5	3,0	28,9	2	1,97	„	4,8 g Pyridin 13,7 g Xylol
3	Benzoyl-diskatol[4]	$C_{25}H_{22}N_2O_2$	366	0,0889	756	7,3	7,2	1,9	5,1	1	0,96	„	3,2 g Pyridin 10,8 g Xylol
4	Benzoyl-di-[7-methylindol][4]	$C_{25}H_{22}N_2O_2$	366	0,0420	758	7,5	7,4	2,3	4,9	2	1,93	„	4,1 g Pyridin 10,8 g Xylol
5	α-Chlor-Hämin	$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$	641,5	0,1135	747	9,0	14,4	3,1	11,1	3	2,81	„	5,9 g Pyridin

[1]) Hier ist das graphisch ermittelte Volumen angegeben.

[2]) P. Pfeiffer u. Kobs, noch unveröffentlicht.

[3])



Vgl. die folgende Arbeit, dies. Journ. [2] **139**, 167 (1934); s. auch Diels u. Alder, Ann. Chem. **490**, 287, 290 (1931).

[4]) Näheres über diese Acylverbindungen polymerer Indole vgl. die folgende Arbeit, dies. Journ. [2] **139**, 167 (1934).

suchung von Hämin, dessen aktive H-Atome von R. Kuhn[1]) und H. Fischer[2]) unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen bestimmt wurden. Wir erhielten ebenfalls ein auf 3 aktive H-Atome hindeutendes Resultat, sofern nur Pyridin als Lösungsmittel verwendet wurde (Vers. 5).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in der bereits früher beschriebenen Apparatur in Stickstoffatmosphäre ausgeführt.[3]) Der durch Überleiten über erhitzte Kupferspiralen vom Sauerstoff befreite Bombenstickstoff wurde mittels konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd (im Sauerstoffstrom sublimiert) getrocknet. Zur Temperierung wurde das Reaktionsgefäß vollständig in fließendes Wasser eingetaucht.

Pyridin verwandten wir in der Regel stets im Gemisch mit Xylol, um die Konsistenz des Reaktionsgemisches herabzusetzen. Nach Zugeben des Reagenses wird 10 Sekunden geschüttelt, 2—3 Minuten temperiert, das Gasvolumen abgelesen, sofort wieder 5 Sekunden geschüttelt, 3—6 Minuten temperiert, das Gasvolumen wiederum abgelesen und dieses Verfahren 30 Minuten fortgesetzt. Dann werden die Ablesungen nach jedesmaligem Schütteln im Abstand von 10—15 Minuten vorgenommen. Nach 40 Minuten kann der Versuch abgebrochen werden. Im folgenden geben wir als Beispiel die der Kurve IV (Fig. 2) entsprechenden Versuchsdaten wieder.

Vers. 2 (Kurve IV, Fig. 2)

Di-indol + Maleinsäureanhydrid $V = 32{,}5$ ccm[4])

t (Minuten)	3	7	11	20	30	42	60	69	107
abgeles. Gasvolumen ccm	29,80	31,70	32,70	32,80	33,10	33,40	33,70	34,00	34,60

[1]) Ber. 61, 127 (1928). [2]) Ber. 61, 1268 (1928).

[3]) Ber. 66, 71 (1933).

[4]) V ist das in Rechnung gesetzte Volumen.

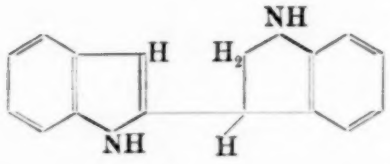
Mitteilung aus der Anorgan. Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn

Über die Acylverbindungen polymerer Indole; zugleich Beitrag zur Methode der Bestimmung aktiver Wasserstoffatome

Von **O. Schmitz-Dumont** und **K. Hamann**

(Eingegangen am 7. November 1933)

Polymere, am Stickstoff nicht substituierte Indole reagieren mit Säureanhydriden und Chloriden unter Bildung von Monoacylderivaten. Diacylverbindungen konnten bisher nicht erhalten werden.[1]) Dieses Verhalten findet in der kürzlich von uns bewiesenen Konstitutionsformel I des Di-indols eine ausreichende Erklärung.[2]) Nur die im Indoleninring befindliche NH-Gruppe besitzt ausgesprochen basischen Charakter und reagiert deshalb leicht mit Säureanhydriden und Chloriden. Analoge Verhältnisse sind auch für das Tri-indol anzunehmen.

I 

Handelt es sich bei den Reaktionsprodukten um N-Acylverbindungen, so muß sich die Anzahl der ursprünglich vorhandenen aktiven H-Atome um eines vermindert haben. Wir bestimmten bei allen von uns dargestellten Acylverbindungen die Zahl der aktiven H-Atome (vgl. Tab. II) und kamen zu

[1]) O. Schmitz-Dumont u. K. Hamann, Ber. **66**, 71 (1933); O. Schmitz-Dumont u. K. H. Geller, Ber. **66**, 766 (1933).

[2]) O. Schmitz-Dumont, K. Hamann u. K. H. Geller, A. **504**, 1 (1933).

Tabelle I

α-Acylverbindungen

	Acylverbindungen des Di-indols				Acylverbindungen des Diskatols			
Acylrest	Acetyl	Carbäthoxy	Maleinyl*) (–CO.CH=CH.COOH)	Benzoyl**)	Acetyl	Carbäthoxy	Benzoyl	Toluylsulfo
Schmp.°	158,5	130—131	156	178—179	180	156	212	188—190

β-Acylverbindungen

	Acylverbindungen dimerer Indole			Acylverbindungen des Triindols			
Schmp. °	Benzoyl-diindol***) 197—198	Benzoyl-di-[7-methylindol] 265—267	Toluylsulfo 186—187	Acetyl- 202	Carbäthoxy- 163—164	Benzoyl-triindol 207—208	Acetyl-di-[7-methylindol] 186

*) Vgl. Anm. 1, S. 168. **) Dargestellt aus Di-indol und Benzoylchlorid bei tiefer Temperatur; vgl. S. 175. ***) Dargestellt nach Keller durch pyrogene Spaltung von Benzoyl-triindol oder aus Triindol und Benzoesäureanhydrid bei 160°.

dem Ergebnis, daß die Acylderivate in folgende beiden Gruppen eingeteilt werden müssen:

1. Acylverbindungen, die gegenüber dem Grundkörper je ein aktives H-Atom weniger besitzen — sie sind als N-Acylderivate zu betrachten.[1])

2. Acylverbindungen, die im Vergleich zum Grundkörper noch sämtliche aktiven H-Atome enthalten.

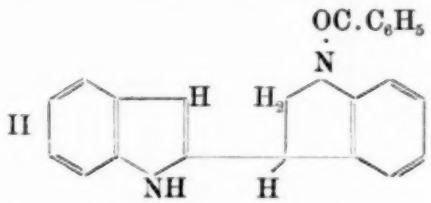
Die Verbindungen der 1. Gruppe wollen wir zur Abkürzung als α-, die der 2. Gruppe angehörenden Stoffe als β-Acylverbindungen bezeichnen.

[1]) Ein N-Acylderivat ist auch die von Diels u. Alder [Ann. Chem. 490, 287, 290 (1931)] aus Di-indol oder Indol und Maleinsäureanhydrid erhaltene Verbindung

(vgl. Tab. II, Vers. 5). Wir gewannen diesen Stoff in sehr guter Ausbeute, indem wir eine ätherische Lösung von Di-indol in eine siedende Lösung von überschüssigem Maleinsäureanhydrid in Äther tropfen ließen, wobei das Reaktionsprodukt direkt ausfiel.

Von der Benzoylierung des Di-indols abgesehen erhielten wir bei der Acylierung polymerer Indole ausschließlich entweder α- oder β-Verbindungen, worüber die Tab. I Auskunft gibt.

Bei der Benzoylierung von Di-indol konnten wir je nach den Versuchsbedingungen sowohl die α- als auch die β-Benzoylverbindung oder Gemische beider gewinnen. Die eine Benzoylverbindung ist bereits von Keller[1]) durch pyrogene Zersetzung des β-Benzoyl-tri-indols erhalten worden und ist ein β-Derivat. Das isomere α-Benzoyl-diindol (II) entsteht



aus Di-indol und Benzoesäureanhydrid oder bei der Reaktion von Di-indol mit Benzoylchlorid bei tiefer Temperatur.[2]) Im Gegensatz hierzu werden bei der Benzoylierung von Di-(7-methyl-indol) und Tri-indol ausschließlich β-Benzoylderivate erhalten.

Die beiden isomeren Benzoyl-diindole unterscheiden sich in charakteristischer Weise voneinander sowohl in physikalischer als auch in chemischer Beziehung. α-Benzoyl-diindol konnte naturgemäß durch alkoholisches Kali unter Rückbildung von Di-indol gespalten werden. Das Isomere wird von alkoholischem Kali viel schwerer angegriffen. Mit der Zeit wird es wohl verändert, doch konnten wir aus dem Reaktionsprodukt kein Di-indol isolieren.

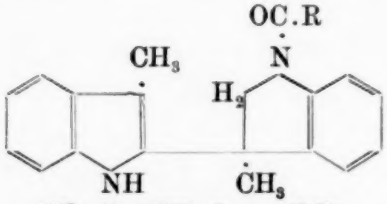
Wie die Konstitution der β-Verbindungen gedeutet werden muß, kann vorläufig noch nicht genau gesagt werden. Es besteht zunächst die Möglichkeit, daß sich der Acylrest nicht am Stickstoff, sondern an einem benachbarten oder β-ständigen C-Atom befindet. In diesem Sinne hat Oddo Acetyl- und Benzoyl-diskatol aufgefaßt.[3]) Allerdings fanden wir bei diesen Verbindungen einwandfrei nur je ein aktives H-Atom, so daß in diesen beiden Fällen die Ansicht Oddos bestimmt

[1]) Ber. **46**, 726 (1913).

[2]) Bei Raumtemperatur entstehen Gemische der beiden Isomeren; vgl. O. Schmitz-Dumont u. B. Nicolojannis, Ber. **63**, 328 (1930).

[3]) Gazz. chim. Ital. **57**, 480 (1927).

falsch ist. Es handelt sich um N-Acetyl- bzw. N-Benzoyl-diskatol(III).[1]) Es fragt sich nun, ob die Anschauung Oddos für die β-Acylverbindungen angenommen werden kann.



III R=CH_3 bzw. C_6H_5

Zunächst konnten wir feststellen, daß die β-Acylverbindungen nicht etwa durch Umlagerung eines primär gebildeten α-Acylderivates entstehen. Hierfür sprechen die bei der Benzoylierung von Di-indol erhaltenen Resultate.

Bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Di-indol in siedendem Xylol entsteht α-Benzoyl-diindol. Beim Eintragen von Di-indol in Benzoesäureanhydrid, das auf 180° erhitzt ist, bildet sich neben anderen Produkten die isomere Benzoylverbindung. Sie entsteht aber nicht etwa durch Umlagerung aus dem α-Derivat; denn trägt man letzteres in die Schmelze von Benzoesäureanhydrid bei 180° ein, so vollzieht sich keinerlei Umwandlung in den isomeren Stoff.[2])

Tragen die β-Verbindungen den Acylrest am Kohlenstoff, so sind diese Derivate als Ketone zu betrachten. Der Ketoncharakter ließ sich jedoch mittels der bekannten Ketonreagenzien nicht nachweisen. Dieses negative Ergebnis wollen wir aber nicht als endgültigen Gegenbeweis betrachten.

Acetyl- und Benzoyl-triindol, die ebenfalls zur β-Reihe gehören, lassen sich durch sehr langes Kochen mit alkoholischem Kali unter Regenerierung von Triindol spalten. Dieser Befund spricht ebenfalls nicht für das Vorliegen von Ketonen. Hiermit in Einklang steht die Reaktion zwischen β-Benzoyl-di-(7-methylindol) und Methyl-magnesiumjodid, die nicht zu einem tertiären Alkohol führt. Das Ausgangsmaterial ließ sich aus dem Reaktionsgemisch zum größten Teil wiedergewinnen. Auch die Reaktion mit salpetriger Säure gestattet keinen eindeutigen

---

[1]) Die Anwesenheit nur einer intakten NH-Gruppe konnte auch durch Überführung des Acetyl-diskatols in ein Mono-nitrosamin bewiesen werden; vgl. O. Schmitz-Dumont, K. Hamann und K. H. Geller, Ann. Chem. **504**, 11 (1933).

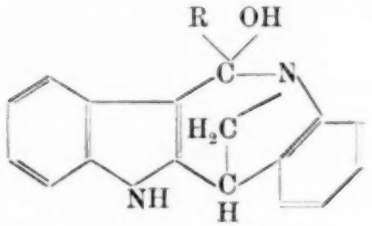
[2]) Nach N. Putochin, Ber. **59**, 1987 (1926) entstehen die am Kohlenstoff substituierten Acylderivate des Indols und Pyrrols ebenfalls nicht aus den einmal gebildeten N-Acylverbindungen durch Umlagerung.

Einblick in die Konstitution der β-Verbindungen. Während die α-Verbindungen bei der Umsetzung mit salpetriger Säure die zu erwartenden Mono-nitrosamine liefern[1]), konnten die β-Acylverbindungen dimerer Indole nicht in definierte Nitrosamine übergeführt werden. Die β-Acylderivate des Triindols verhalten sich gegenüber salpetriger Säure wie entsprechende α-Acylverbindungen, enthalten also nur zwei intakte NH-Gruppen.

Zusammenfassend können wir sagen, daß der Ketoncharakter der β-Acylverbindungen unwahrscheinlich ist und daß die Zahl der freien NH-Gruppen bei diesen Stoffen und den entsprechenden α-Acylverbindungen nicht verschieden ist. Unter diesen Gesichtspunkten ergibt sich für die Konstitution der β-Acylderivate folgende Möglichkeit:

Das Carbonyl-C-Atom des Acylrestes (R.CO—) ist sowohl mit einem N-Atom, als auch mit einem C-Atom des gleichen oder benachbarten Ringes verknüpft, während der Carbonylsauerstoff in Form einer tertiären OH-Gruppe vorliegt. Eine derartige Möglichkeit wird z. B. durch die Formel IV eines

IV



β-Acyl-diindols zum Ausdruck gebracht. Diese Formulierung erklärt das Vorhandensein von zwei aktiven H-Atomen und die Unfähigkeit mit Säureanhydriden und Phenylisocyanat zu reagieren.

Diskussion von Tab. II: Bei der Bestimmung der aktiven H-Atome in der Kälte wurden bis auf wenige Ausnahmen (vgl. Vers. 6, 11, 12 und 17) eindeutige Werte erhalten, die einwandfrei auf eine ganze Zahl von aktiven H-Atomen hinweisen. Bei gewissen Substanzen ergaben sich in der Hitze jedoch höhere und gebrochene Zahlen (vgl. Vers. 1—4). Dieses Verhalten steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit einer unter Gasentwicklung verlaufenden Zersetzung oder Umwandlung der Substanz, die sich unter der Einwirkung des überschüssigen Grignard-Reagenses vollzieht. Es zeigte sich, daß die betreffenden Stoffe nach Erreichung des konstanten Kältewertes aus dem Reaktionsgemisch zum großen Teil unverändert wiedergewonnen werden können, was nach Einstellung des konstanten Hitzewertes nicht der

[1]) O. Schmitz-Dumont, K. Hamann u. K. H. Geller, a. a. O.

Tabelle II

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Einwaage g	Druck mm	Temp. in °	Gasvol.[1] abgelesen ccm
1	Acetyl-diindol	$C_{18}H_{16}ON_2$	276	0,0526	761	16,5	4,7 6,0
2	Carbäthoxy-diindol	$C_{19}H_{18}O_2N_2$	306	0,0688	759	9,0	5,7 8,0
3 a	α-Benzoyl-diindol	$C_{23}H_{18}ON_2$	338	0,1046	747	16,0	10,9
b				0,3421	763	8,0	15,5 25,8
4 a	β-Benzoyl-diindol	$C_{23}H_{18}ON_2$	338	0,1194	770	8,0	18,3
b				0,0674	754	16,0	14,9 16,3
5	Maleinsäureanhydrid + Diindol[2]	$C_{20}H_{16}O_3N_2$	332	0,2218	767	8,0	32,5
6 a	Toluylsulfo-diindol	$C_{23}H_{20}O_2N_2S$	388	0,0624	769	8,0	7,1
b				0,1272	757	18,0	11,6
7 a	Acetyl-diskatol[3]	$C_{20}H_{20}ON_2$	304	0,1562	769	8,0	13,8
b				0,0800	757	9,0	6,8 7,1
8	Carbäthoxy-diskatol	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	334	0,1794	767	9,0	12,7 13,0 13,2
9	Benzoyl-diskatol	$C_{25}H_{22}ON_2$	366	0,0889	756	7,3	7,2
10	Toluylsulfo-diskatol	$C_{25}H_{24}O_2N_2S$	416	0,0719	769	8,0	6,8
11	Acetyl-di-[7-methylindol][4]	$C_{20}H_{20}ON_2$	304	0,0724	761	9,0	8,0 8,2
12	Carbäthoxy-di-[7-methylindol][4]	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	334	0,1033	760	9,0	12,6 14,9 17,3
13	Benzoyl-di-[7-methylindol][4]	$C_{25}H_{22}ON_2$	366	0,0420	758	7,5	7,4
14 a	Acetyl-triindol[5]	$C_{26}H_{23}ON_3$	393	0,0969	770	8,0	17,7
b				0,0676	755	8,7	15,7
15 a	Benzoyl-triindol[5]	$C_{31}H_{25}ON_3$	455	0,0287	769	8,0	7,7
b				0,0546	761	8,0	11,3
16 a	Carbäthoxy-triindol	$C_{27}H_{25}O_2N_3$	423	0,1115	765	8,0	18,7
b				0,1112	770	8,0	20,0
c				0,1185	763	8,0	21,4
17	Acetyl-tri-7[-methylindol][4]	$C_{29}H_{29}ON_3$	435	0,0321	770	8,0	7,4

[1]) Bei den unter Verwendung von Pyridin ausgeführten Versuchen ist hier das graphisch ermittelte Volumen angegeben.

Literatur über die in dieser Arbeit nicht näher beschriebenen

Tabelle II

Blindwert (korr.) ccm	Gasvol. (korr.) abzüglich Blindwert	Aktive Wasserstoffatome Ber.	Aktive Wasserstoffatome Gef.	Reaktionstemp.	Lösungsmittel
0,2	4,4	1	1,0	Zimmertemp.	10,0 g Xylol
0,4	5,3		1,25	90°	
0,6	4,9	1	0,97	Zimmertemp.	14,8 g Xylol
0,6	7,1		1,42	50°	
2,0	8,1	1	1,2	Zimmertemp.	19 g Diphenyläther
2,0	12,4		1,8	50 u. 90°	Xylol-Gemisch
2,9	22,3		0,97	Zimmertemp.	4,4 g Pyridin, 15,5 g Xylol
2,7	15,3	2	1,97	Zimmertemp.	4,3 g Pyridin, 11,3 g Xylol
5,4	8,6		1,94	„	56,0 g Diphenyläther
5,4	9,9		2,24	50 u. 90°	Xylol-Gemisch
3,0	28,9	2	1,97	Zimmertemp.	4,8 g Pyridin, 13,7 g Xylol
2,1	4,9	1	1,34	Zimmertemp.	3,1 g Pyridin, 13,3 g Xylol
0,4	10,4		1,42	„ u. 90°	24,2 g Xylol
2,0	11,6	1	1,03	Zimmertemp.	2,7 g Pyridin, 14,0 g Xylol
0,7	5,9		1,00	„	17,3 g Xylol
0,7	6,2		1,06	90°	
0,9	11,5	1	0,97	Zimmertemp.	22,1 g Xylol
0,9	11,8		1,00	50°	
0,9	12,0		1,00	90°	
1,9	5,1	1	0,96	Zimmertemp.	3,2 g Pyridin, 9,8 g Xylol
2,3	4,4	1	1,16	Zimmertemp.	3,5 g Pyridin, 12,0 g Xylol
0,7	7,1	1	1,33	Zimmertemp.	17,2 g Xylol
0,7	7,2		1,36	90°	
0,9	11,3	1	1,63	Zimmertemp.	23,5 g Xylol
0,9	13,5		1,97	50 u. 70°	
0,9	15,9		2,30	90°	
2,3	4,9	2	1,93	Zimmertemp.	4,1 g Pyridin, 10,8 g Xylol
3,0	14,4	3	2,61	Zimmertemp.	4,5 g Pyridin, 15,6 g Xylol
3,5	11,6		3,00	„	6,2 g Pyridin, 9,8 g Xylol
3,3	4,3	3	3,09	Zimmertemp.	5,5 g Pyridin, 9,7 g Xylol
3,3	7,7		2,95	„	6,2 g Pyridin, 9,9 g Xylol
2,2	16,1	3	2,75	Zimmertemp.	3,2 g Pyridin, 14,3 g Xylol
2,2	17,5		2,95	„	3,2 g Pyridin, 13,8 g Xylol
2,7	18,2		2,91	„	4,0 g Pyridin, 15,0 g Xylol
1,7	5,6	3	3,44	Zimmertemp.	2,7 g Pyridin, 8,4 g Xylol

Acylverbindungen: [2]) Diels u. Alder, a. a. O. — [3]) Oddo, Gazz. chim. Ital. **57**, 480 (1927). — [4]) O. Schmitz-Dumont u. K. H. Geller, Ber. **66**, 770 (1933). — [5]) Keller, a. a. O.

Fall ist. Am stabilsten gegenüber dem Grignard-Reagens sind die Acylderivate des Diskatols. So ließ sich Carbäthoxy-diskatol auch beim Hitzeversuch in beträchtlicher Menge regenerieren, während das gleiche Derivat des Di-indols unter denselben Bedingungen vollständig umgewandelt wird. Dementsprechend sind beim Carbäthoxy-diskatol Kälte- und Hitzewert nicht nennenswert voneinander unterschieden (Vers. 8), während das analoge Derivat des Di-indols in der Wärme bedeutend höhere Werte lieferte (Vers. 2). Am instabilsten sind die Acylverbindungen des Di-(7-methyl-indols), die bereits in der Kälte unbrauchbare Werte gaben (Vers. 11 und 12).

Es sei darauf hingewiesen, daß auch die stabilen Derivate polymerer Indole in geringem Maße durch das Grignard-Reagens verändert werden, was jedoch keinen merkbaren Einfluß auf die Menge des entbundenen Methans hat.

Für die Ausführung von Bestimmungen aktiver H-Atome ergibt sich aus unseren Versuchen, daß man durch entsprechende Erniedrigung der Reaktionstemperatur einer Zersetzung der Substanz nach Möglichkeit vorbeugen muß. Läßt sich eine derartige Zersetzung bzw. Umwandlung nicht vermeiden, so ist bei der Deutung der Resultate immerhin Vorsicht am Platze.

Die Bestimmung der aktiven H-Atome führten wir, bei Verwendung von Pyridin, nach einer von uns ausgearbeiteten Methode aus, bei der das in Rechnung zu setzende Gasvolumen durch eine graphische Extrapolation ermittelt wird. Hierüber berichten wir in der vorausgehenden Arbeit.[1])

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

I. Neu dargestellte Acylderivate

1. *α*-Acetyl-diindol. 1 g Diindol werden in etwa 10 g gekühltes Acetanhydrid eingetragen und einige Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt behandelt man mit überschüssiger Kaliumcarbonat-Lösung zur Zersetzung des Acetanhydrids; hierbei scheidet sich das Acetylderivat als bräunliche, aufgeblähte Masse ab (Ausbeute 1,1 g). Aus Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Schmp. 158,5°; schwer löslich in den meisten organischen Medien, leicht löslich in Pyridin.

4,981 mg Subst.: 14,055 mg CO_2, 2,550 mg H_2O. — 7,406 mg Subst.: 0,628 ccm N (21°, 759 mm). — 0,1406 g Subst.; 0,1885 g Subst in 16,83 g Benzol: Depr. 0,155°, 0,200°.

[1]) Dies. Journ. [2] **139**, 162 (1934).

$C_{18}H_{16}ON_2$	Ber. C 78,23	H 5,83	N 10,14	Mol.-Gew. 276	
	Gef. „ 77,94	„ 5,80	„ 9,83	„	269, 279

Alkalispaltung des Acetyl-diindols. 1 g Diindol wurde 9 Stunden mit wäßrig-alkoholischem Kali (5 g KOH, 7,3 ccm H_2O, 17 ccm Alkohol) gekocht. Das beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser ausfallende Produkt (0,82 g, Erweichen 65°, Schmp. 100°) wurde nach dem Trocknen mit Ligroin extrahiert. Beim Eindunsten der Lösung schied sich Diindol in den typischen Wärzchen aus (0,25 g). Zur Identifizierung wurde es mit Phenylisocyanat umgesetzt. Das Reaktionsprodukt war mit dem aus reinem Diindol und Phenylisocyanat erhaltenen identisch.

2. α-Carbäthoxy-diindol. 1 g Di-indol werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 3 g gepulverter kalzinierter Soda versetzt. Zu dieser Lösung gibt man 0,46 g Chlorkohlensäure-äthylester in 5 ccm Benzol. Die Lösung nimmt gelatinöse Beschaffenheit an infolge eines Niederschlages, der aber allmählich wieder verschwindet. Nach 12stündigem Stehen unter häufigem Schütteln wird die filtrierte benzolische Lösung eingedampft, wobei die Carbäthoxyverbindung als bräunliches Produkt verbleibt. Aus der Soda lassen sich durch Behandeln mit Wasser weitere Mengen gewinnen (Ausbeute 90% d. Th.). Aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen, Schmp. 130—131°; löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, kaum löslich in Ligroin.

3,373 g Subst.: 0,272 ccm N (22°, 759 mm). — 0,0271 g Subst. in 0,2764 g Campher: Depr. 12,8°.

$C_{19}H_{18}O_2N_2$	Ber. N 9,15	Mol.-Gew. 306	
	Gef. „ 9,22	„	306

3. α-Benzoyl-diindol (normales N-Benzoyl-diindol). 1 g Di-indol in 20 ccm Toluol gelöst, wird nach Zusatz von 3 g wasserfreier gepulverter Soda bei −15° mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 0,6 g Benzoylchlorid in 5 ccm Toluol versetzt. Nach 18stündigem Stehen bei −8° wird das Toluol von der Soda abfiltriert. Die Hauptmenge der Benzoylverbindung befindet sich in der Soda, die durch Wasser herausgelöst wird. (Ausbeute 90% d. Th.) Beim Abdampfen der Toluollösung werden noch geringe Mengen der Benzoylverbindung erhalten. Aus Pyridin–Wasser umkrystallisiert farblose, wohlausgebildete Rhomboeder, die häufig zu Drusen verwachsen sind; anschließend aus Xylol umkrystallisiert Schmp. 178—179°; leicht löslich in

kaltem Chloroform, Aceton, Acetonitril, Pyridin, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, kaum löslich in Ligroin.

3,380 mg Subst.: 0,242 ccm N (21,5°, 767 mm).

$C_{23}H_{18}ON_2$ Ber. N 8,31 Gef. N 8,37

Auch durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Diindol läßt sich die α-Benzoylverbindung gewinnen. 3 g Benzoesäureanhydrid in 20 g Xylol gelöst wurden innerhalb 10 Minuten in eine siedende Lösung von 1 g Diindol in 20 g Xylol eintropfen gelassen und 45 Minuten gekocht. Der nach anschließender Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand wurde in der Kälte mit alkoholischem Kali behandelt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser schied sich das Rohprodukt als flockiger Niederschlag ab (1,35 g), der nach dem Trocknen mit Chloroform in der Kälte behandelt wurde. Hierbei ging alles bis auf einen kleinen Rückstand (0,14 g) in Lösung, die filtriert und abgedunstet wurde. Es verblieben 1,15 g α-Benzoyldiindol vom Schmp. 174—175°. Aus Xylol umkrystallisiert Schmp. 177°.

Alkalispaltung des α-Benzoyl-diindols. 1 g α-Benzoyl-diindol wurde mit einer Lösung von 5 g KOH in einem Gemisch von 3 ccm Wasser und 18 ccm Alkohol 8 Stunden gekocht. Die in der Hitze goldgelbe, in der Kälte hellgrüne Lösung wurde in 400 ccm Wasser gegossen. Durch ein Ultrafilter filtriert wurden 0,62 g eines bräunlichen Pulvers erhalten, das 6 mal mit je 20 ccm Ligroin extrahiert wurde (0,08 g unschmelzbarer Rückstand). Beim freiwilligen Verdunsten des Ligroins schied sich Di-indol in Form seiner typischen Wärzchen ab. Der Abdampfrückstand wurde in 10 ccm Benzol aufgenommen, und mit 3 ccm Acetanhydrid versetzt, 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge wurde die Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Als Rückstand verblieben 0,55 g unreines Acetyldiindol. Aus Alkohol umkrystallisiert 0,33 g fast reines Acetyldiindol = 40% d. Th. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der reinen Acetylverbindung 156—157°).

4. β-Benzoyl-diindol. 1 g Diindol werden in 1,5 g geschmolzenes und auf 160° erhitztes Benzoesäureanhydrid im Verlaufe von $^1/_4$ Stunde eingetragen. Die erkaltete Schmelze behandelt man mit alkoholischem Kali und gießt das Gemisch in Wasser. Der hierbei ausfallende flockige gelbe Niederschlag wird in kaltem Chloroform suspendiert, wobei der größte Teil

in Lösung geht. Der Rückstand wird aus Amylalkohol und darauf aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 20—30% d. Th. Aus Pyridin–Wasser umkrystallisiert abgestumpfte Nädelchen, Schmp. 197—198°; mit der nach Keller[1]) dargestellten Benzoylverbindung identisch. Im Gegensatz zur α-Verbindung in siedendem Chloroform sehr schwer löslich.

5. Toluylsulfo-diindol.[2]) 1 g Diindol wird in 20 ccm Benzol gelöst, mit 3 g wasserfreier Soda versetzt, worauf man 0,81 g p-Toluylsulfochlorid in 10 ccm Benzol gelöst hinzufügt. Ein Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich in fester Form ab. Nach 18 Stunden wird von der Soda abfiltriert und letztere nach dem Trocknen mit Wasser behandelt. Den hierbei verbleibenden Rückstand krystallisiert man zusammen mit dem beim Einengen der benzolischen Lösung erhaltenen Anteil aus Amylalkohol und Acetonitril um. Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 186—187°. Löslich in Benzol, Chloroform, heißem Xylol, Amylalkohol und Acetonitril.

4,865 mg Subst.: 12,640 mg CO_2, 2,33 mg H_2O. — 2,827 mg Subst.: 0,175 ccm N (23,5°, 758 mm). — 0,0196 g Subst. in 0,2419 g Campher: $\Delta = 8,5°$.

$C_{23}H_{20}O_2N_2S$	Ber. C 71,08	H 5,19	N 7,22	Mol.-Gew.	388
	Gef. „ 70,86	„ 5,36	„ 7,11	„	381

6. α-Benzoyl-diskatol. 0,5 g Diskatol wurden in benzolischer Lösung unter Zusatz von 1,5 g wasserfreier Soda mit 0,36 g Benzoylchlorid umgesetzt. Nach 1tägigem Stehen unter öfterem Umschütteln wurde von der Soda abfiltriert. Beim Einengen des Filtrates krystallisierte die Benzoylverbindung aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol Schmp. 212°[3]); löslich in Alkohol, Acetonitril, Benzol.

3,254 mg Subst.: 0,213 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{25}H_{22}ON_2$ Ber. N 7,65 Gef. N 7,50

7. α-Carbäthoxy-diskatol.[4]) Dargestellt wie Carbäthoxy-diindol; aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 155—156°.

3,462 mg Subst.: 0,252 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 8,38 Gef. N 8,33

8. α-Toluylsulfo-diskatol. Darstellung und Löslichkeiten wie beim Toluylsulfo-diindol. Schmp. 188—189°.

---

[1]) Ber. **46**, 726 (1913).

[2]) Hierbei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach auch um eine α-Verbindung; vgl. Tab. II.

[3]) Oddo gibt als Schmelzpunkt der aus Diskatol-magnesiumjodid und Benzoylchlorid erhaltenen Verbindung 207° an; Gazz. chim. Ital. **57**, 480 (1927).

[4]) Dargestellt von Herrn Dr. Geller, Diss. Bonn 1933.

3,360 mg Subst.: 0,205 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{25}H_{24}O_2N_2S$ Ber. N 6,73 Gef. N 7,05

9. β-Carbäthoxy-triindol. Dargestellt wie Carbäthoxy-diindol. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmp. 163—164°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff.

3,031 mg Subst.: 0,265 ccm N (22°, 764 mm). — 0,0158 g Subst. in 0,2379 g Campher: $\Delta = 6{,}1°$.

$C_{27}H_{25}O_2N_3$ Ber. N 9,93 Mol.-Gew. 423
Gef. „ 10,17 „ 435

Alkalispaltung des β-Acetyltriindols. 0,7 g Acetyltriindol wurden 17 Stunden mit alkoholisch-wäßrigem Kali (4 g KOH, 2,5 ccm H_2O und 14 ccm Alkohol) gekocht. Beim Eingießen der klaren Lösung in Wasser entstand ein weißer flockiger Niederschlag (0,6 g Erweichen 95°, Durchschmelzen 170°). Aus Alkohol umkrystallisiert 0,34 g Triindol (63% d. Th.), Schmp. 168°.

Alkalispaltung des β-Benzoyltriindols. Wie bei der Spaltung der Acetylverbindung jedoch 4 Tage lang gekocht. Die in der Hitze gelbe, in der Kälte grüne Lösung wurde in etwa 200 ccm Wasser gegossen und der ausfallende Niederschlag (0,55 g Schmelzpunkt sehr unscharf etwa 165°) aus Alkohol umkrystallisiert; Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Triindol 167—168°.

II. Regenerationsversuche

Nach Erreichen des konstanten Hitze- bzw. Kältewertes wurde in Stickstoffatmosphäre mit etwa 5 ccm gekühltem Alkohol und darauf mit Eiswasser versetzt. Die nach Abtrennung der wäßrigen Schicht verbleibende Lösung wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Regenerationsprodukt als Rückstand erhalten wurde.[1])

Regeneration von α-Acetyl-diindol (Reaktion bei Zimmertemperatur). 0,3376 g Acetyl-diindol in 23,5 g Xylol mit 6 ccm Reagens umgesetzt: 0,303 g Regen.-Prod.; aus Alkohol umkrystallisiert 0,21 g Acetyl-diindol (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit reinem Acetyl-diindol 155—157°) = 62% d. Th.

Regeneration von α-Carbäthoxy-diindol (Reaktion bei Zimmertemperatur). 0,3055 g Carbäthoxy-diindol in 24,2 g Xylol mit

[1]) Vgl. O. Schmitz-Dumont u. K. Hamann, Ber. 66, 75 (1933).

7 ccm Reagens umgesetzt: 0,293 g Regen.-Prod.; aus Alkohol umkrystallisiert 0,14 g Carbäthoxy-diindol = 46 % d. Th. (Schmp. 125—127°; Mischschmelzpunkt mit reinem Carbäthoxy-diindol 126—128°).

Regeneration von α-Carbäthoxy-diindol (Reaktion bei 80 bis 90°). 0,2639 g Carbäthoxy-diindol in 26 g Xylol mit 10 ccm Reagens umgesetzt und 10 Minuten auf 80—90° erhitzt: 0,21 g Regen.-Prod.; orangegelbes Pulver, Erweichen bereits bei 65°, spielend löslich in den meisten organischen Medien, schwer löslich in Ligroin, nicht krystallisierbar.

Regeneration von α-Carbäthoxy-diskatol (Reaktion bei Zimmertemperatur). 0,2757 g Carbäthoxy-diskatol in 29,2 g Xylol mit 8 ccm Reagens umgesetzt: 0,271 g Regen.-Prod. (Schmp. 148—149°); aus Alkohol umkrystallisiert 0,25 g = 92 % d. Th. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit reinem Carbäthoxy-diskatol 153—155°).

Regeneration von α-Carbäthoxy-diskatol (Reaktion bei 85°). 0,367 g Carbäthoxy-diskatol in 29,5 g Xylol mit 8 ccm Reagens umgesetzt und 10 Minuten auf 85° erwärmt: 0,3055 g Regen.-Prod. (halbfeste Masse); aus Alkohol umkrystallisiert 0,12 g nicht ganz reines Carbäthoxy-diskatol = 39 % d. Th. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit reinem Carbäthoxy-diskatol 148—151°).

Regeneration von α-Benzoyl-diindol (Reaktion bei Zimmertemperatur). 0,3421 g α-Benzoyl-diindol in 4,4 g Pyridin + 15,5 g Xylol mit 7,5 ccm Reagens umgesetzt: 0,33 g Regen.-Prod.; aus Pyridin–Wasser umkrystallisiert 0,10 g α-Benzoyl-diindol = 29 % d. Th. (Schmp. 174 bis 176°, Mischschmelzpunkt mit der reinen Benzoylverbindung 175—177°).

Regeneration von α-Benzoyl-diskatol (Reaktion bei Zimmertemperatur). 0,1984 g α-Benzoyl-diskatol in 8,7 g Pyridin + 11,0 g Xylol mit 7 ccm Reagens umgesetzt: 0,164 g Regen.-Prod. (bei 140° Erweichen); aus Alkohol umkrystallisiert 0,10 g Benzoyl-diskatol = 50 % d. Th. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der reinen Benzoylverbindung 209—210°).

Regeneration von β-Benzoyl-di-(7-methyl-indol) (Reaktion bei Zimmertemperatur). 0,1962 g β-Benzoyl-di-(7-methyl-indol) in 10,4 g Pyridin + 9,9 g Xylol mit 7 ccm Reagens umgesetzt: 0,168 g Regen.-Prod.; aus Alkohol umkrystallisiert 0,11 g Benzoyl-di-(7-methyl-indol) = 56 % d. Th. (Schmp. 262—266°, Mischschmelzpunkt mit der reinen Benzoylverbindung 265°).

Regeneration von β-Benzoyl-triindol (Reaktion bei Zimmertemperatur). 0,227 g β-Benzoyl-triindol in 10,5 g Pyridin und 10,9 g Xylol mit 8 ccm Reagens umgesetzt: 0,17 g Regen.-Prod.; Schmp. 198°; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Benzoyl-triindol 205—207°.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium, Wien

Zur Kenntnis der Photopyridinreaktion

Von **F. Feigl** und **V. Anger**

(Eingegangen am 29. November 1933)

Vor einiger Zeit haben H. Freytag und W. Neudert[1]) darüber berichtet, daß sich Pyridin beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht braungelb färbt, an Dichte zunimmt und daß diese braune Lösung sich mit sauren Lösungen aromatischer primärer Amine zu farbigen Körpern verbindet. Dieses „Photopyridin", dessen Zusammensetzung und Konstitution noch unbekannt ist, entsteht auch beim Bestrahlen von mit Pyridin durchtränktem Papier mit der Quarzlampe und die genannten Autoren haben durch Antüpfeln eines so erzeugten Papiers mit sauren Lösungen aromatischer primärer Amine charakteristische Farbflecke erhalten, die spezifisch für den Nachweis dieser Gruppe von organischen Verbindungen sind. Im Hinblick auf einen Ausbau der Tüpfelanalyse zum Nachweis organischer Verbindungen haben wir auch die Photopyridinrektion überprüft und, da sich ihre Zuverlässigkeit erwiesen hat, versucht, durch Aufklärung der Natur des Photopyridins dieses auf synthetischem Wege darzustellen und für analytische Zwecke zu verwenden.

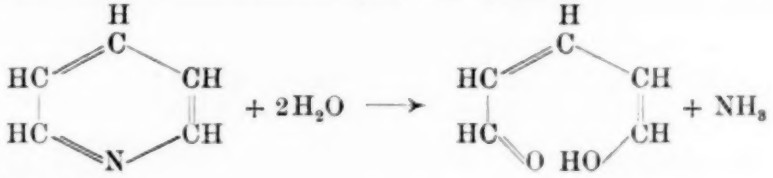
Einen Anhaltspunkt über die Natur des Körpers erhielten wir durch die Beobachtung, daß Photopyridinpapier die Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure[2]) zeigt, sowie daß er durch Säuren zerstört wird, ferner durch die Angaben von F. Lieben und V. Getreuer[3]), daß bei der Uviolbestrahlung

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 15 (1932); vgl. auch H. Freytag, dies. Journ. [2] **136**, 193 (1933).

[2]) H. Schiff, Ann. Chem. **140**, 93 (1866).

[3]) Biochem. Ztschr. **259**, 1 (1933).

von Pyridin Ammoniak entsteht. Durch Überlegung der möglichen und wahrscheinlichen Reaktionen kamen wir zu der Vermutung, daß die Einwirkung des ultravioletten Lichtes möglicherweise eine Hydrolyse des Pyridins unter Ringsprengung zur Folge haben könnte. Das zu erwartende Reaktionsprodukt wäre dann der Glutaconaldehyd, der gemäß



entstehen könnte.

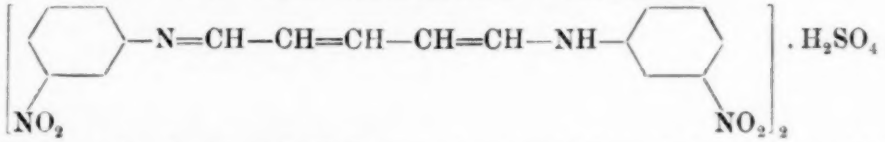
Wir stellten das Natriumsalz des Glutaconaldehydenols

$$CHO—CH=CH—CH=CH—ONa$$

nach den Angaben von P. Baumgarten[1]) dar und fanden, daß beim Auftragen von je 1 Tropfen der wäßrigen Lösung obiger Verbindung und der sauren Lösung eines aromatischen Amins dieselben Farbreaktionen eintreten wie bei Verwendung von Photopyridinpapier.

Aus bestrahltem Pyridin gelang es durch Zugeben von schwefelsaurem m-Nitranilin geringe Mengen einer roten Verbindung zu erhalten, die sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Löslichkeitseigenschaften und Krystallform identisch erwies mit dem Kondensationsprodukt aus schwefelsaurem m-Nitranilin und dem Natriumsalz des Glutaconaldehyds.

Diese bisher nicht beschriebene Verbindung



stellten wir dar durch Fällung einer wäßrigen Lösung von Na-Glutaconaldehyd-enol mit einer schwefelsauren Lösung von m-Nitranilin und Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol. Schmp. 116°.

Ber. N 13,65 Gef. N 13,42

Derartige Kondensationsprodukte sind von P. Baumgarten[2]) ferner schon früher von Th. Zincke[3]) hergestellt worden.

[1]) Ber. **57**, 1622 (1924); **59**, 1166 (1926).
[2]) Ber. **57**, 1622 (1924). [3]) Ann. Chem. **333**, 316 (1904).

Nach unseren Befunden sind demnach auch die Photopyridinfarbstoffe Kondensationsprodukte von Glutaconaldehyd mit aromatischen Aminen, also Dianile des Glutaconaldehyds:

$$[R—N{=}CH—CH{=}CH—CH{=}CH—NH—R].HX \quad (HX = 1 \text{ Säureäquiv.})$$

Für das Photopyridin selbst kommen daher folgende drei Verbindungen in Frage:

1. Freier Glutaconaldehyd
2. Pyridiniumsalz der Glutaconaldehyds
3. Ammoniumsalz des Glutaconaldehyds.

Da der freie Glutaconaldehyd in ätherischer Lösung farblos und nicht sehr beständig, das Pyridiniumsalz in Lösung, wie wir feststellten, rosarot, das synthetisch dargestellte Ammoniumsalz aber gelbbraun und von gleichem Farbton wie das bestrahlte Pyridin ist, dürfte dem Photopyridin folgende Konstitution zukommen:

$$CHO—CH{=}CH—CH{=}CH—O—NH_4,$$

womit auch sein leichter Übergang in Pyridin durch Erhitzen, wie es Freytag beschrieben hat, zu vereinbaren ist.

Unsere Versuche mit dem synthetischen Photopyridin, also dem Ammoniumsalz des Glutaconaldehyds, Filtrierpapier zu imprägnieren und dieses für den Tüpfelnachweis primärer aromatischer Amine zu verwenden, führte zu etwas niedrigeren Erfassungsgrenzen als bei der Verwendung des durch Bestrahlen nach Freytag hergestellten Papiers. Hingegen erhält man mit dem Natriumsalz des Glutaconaldehyds, das nach der Vorschrift von Baumgarten (a. a. O.) leicht herstellbar ist, annähernd dieselben Erfassungsgrenzen, wenn man je 1 Tropfen Reagenzlösung und Probelösung auf einem Tüpfelpapier zusammenbringt. Diese Nachweisart hat den Vorteil, daß das Präparat beständig ist und sich das Bestrahlen von Pyridinpapier erübrigt.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XLIII

α-Alkylierte 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-aminoessigsäuren

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 27. November 1933)

Über die Darstellung der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure wurde vor kurzem von H. John und G. Behmel[1]) berichtet. — In Verfolg der Bestrebungen, welche den in der Mitteilung „Chinolinderivate XLII" bekanntgegebenen Versuchen zugrunde lagen, wurde zunächst die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-aminoessigsäure bereitet, betreffs deren Gewinnung hierorts erwähnt sei: bei Verwendung molekularer Mengen der Komponenten wird ein Teil des Amins unverändert zurückerhalten, es bildet sich hierbei ein alkaliunlösliches Zwischenprodukt und die Ausbeute der gesuchten Säure beträgt maximal 30%. Überschuß an Formaldehyd begünstigt das Entstehen des Nitrils, mehr Cyanid setzt es herab. Quantitativ verläuft der Prozeß, wenn Aldehyd und Cyanid in der 10fachen Menge d. Th. in Gebrauch genommen werden und man die Lösung des Formaldehyds tropfenweise zufügt.

Wurde bei dem oben genannten Verfahren der Formaldehyd durch Acetaldehyd oder höhere aliphatische Aldehyde ersetzt, konnten — trotz mehrfacher Variation der Bedingungen — lediglich sodalösliche Produkte von harziger Beschaffenheit erlangt werden, aus denen vorläufig keine krystallisierten Substanzen gewonnen wurden.

Diese Beobachtungen führten dazu, die Darstellung von α-alkylierten 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-aminoessigsäuren durch

[1]) Dies Journ. [2] **135**, 215 (1932).

Einwirkung von α-halogenierten Fettsäuren auf das 2-Phenyl-4′-amino-chinolin zu versuchen. — Es konnte gezeigt werden, daß auf diese Weise auch die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-amino-essigsäure, jedoch in viel geringerer Menge als nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, erhalten werden kann. — 6stündiges Erhitzen von 2 Mol. Amin mit 1 Mol. α-Brom-propionsäure auf 140° liefert im Mittel 45—55% 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-methyl)-amino-essigsäure, deren Decarboxylierung das 2-Phenyl-4′-äthylamino-chinolin ergibt. Analog wurde die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-äthyl)-aminoessigsäure, die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-dimethyl)-aminoessigsäure, die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-propyl)-aminoessigsäure, die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-isopropyl)-aminoessigsäure und die 2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-pentadecyl)-aminoessigsäure bereitet. — Die Äthylester dieser Säuren sind teils schön krystallisiert, teils flüssig. — Einige dieser Verbindungen besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Trennung der beiden optischen Isomeren bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Über Derivate dieser Säuren wird demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Ernst Pietsch)

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-aminoessigsäure

2 g nach H. John[1]) dargestelltes 2-Phenyl-4′-amino-chinolin (Schmp. 136°) werden mit 4,5 g 126—128prozent. Natriumcyanid verrieben, 20 ccm absoluter Alkohol zugefügt, 10 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und inzwischen 10 ccm 40prozentiges, neutral reagierendes Formalin tropfenweise zufließen gelassen. Dann wird zur Trockne gebracht, in 200 ccm siedendem Wasser, das mit einigen Kubikzentimetern 2 n-Natronlauge versetzt ist, gelöst, die Lösung heiß filtriert, das Filtrat nach dem Abkühlen mit kaltgesättigter Oxalsäurelösung angesäuert, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, nun der Niederschlag neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge 2,5 g. Schmp. 196—198°. Diese 2,5 g werden in n/2-Soda gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat wie oben neutralisiert, und der Niederschlag in gleicher Weise behandelt.

[1]) Dies. Journ. [2] **139**, Heft 7—8 (1934).

Schmp. 200—203°. Umkrystallisation aus 70prozent. Essigsäure ergibt 2 g roter Nadeln, die bei 218° schmelzen.

0,2188 g Subst.: 19,5 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 9,84

Die Säure löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, fast nicht in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4'-β-aminoessigsäure-methylester

1 g Säure, 14 ccm absoluter Methylalkohol, 1,8 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) werden 14 Stunden erwärmt und der Versuch in bekannter Weise aufgearbeitet: 1 g bei 151° schmelzende Substanz, deren Schmelzpunkt nach Umkrystallisation aus Alkohol, nachfolgend aus Benzol bei 152° liegt.

0,2146 g Subst.: 19,0 ccm N (23°, 723 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,43

Der Ester löst sich mit Ausnahme von Benzin und Petroläther leicht in organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolyl-4'-β-aminoessigsäure-äthylester

Darstellung wie oben. Ausbeute 0,9 g aus 1 g Säure. Schmelzpunkt 139°. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, die bei 144° schmelzen.

0,2090 g Subst.: 17,4 ccm N (22°, 723 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 8,91

2-Phenyl-4'-methylamino-chinolin

4 g Säure werden zum Schmelzen gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung der Inhalt der Retorte rasch abdestilliert. Das Destillat wiegt 2,1 g, sintert bei 60° und schmilzt bei 150°. Zweimaliges Lösen in 2 n-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak liefert 1,5 g eines bei 65—80° schmelzenden Produktes, das in 100 ccm Alkohol gelöst wird. Pikrinsäure fällt aus dieser Lösung prismatische Nadeln. Menge: 1,7 g. Schmp. 183°. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 186°. Ammoniak ergibt ein plastisches Produkt, das nach Umlösen aus Äther ein gelbes Pulver darstellt. Schmp. 82°.

0,1745 g Subst.: 19,8 ccm N (19°, 708 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,97 Gef. N 12,08

Die Verbindung löst sich mit Ausnahme von Benzin und Petroläther leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-methyl)-aminoessigsäure

3 g Amin und 1 g α-Brompropionsäure werden 6 Stunden auf 140° erhitzt, dann mit Soda verrieben, getrocknet und mit Äther extrahiert. — Aus dem ätherischen Extrakt werden 1,7 g Base zurückgewonnen. — Die in der Hülse verbliebene Substanz wird in 300 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Essigsäure neutralisiert, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,1 g. Schmp. 215—217°. Amylalkohol liefert hellrote Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1542 g Subst.: 13,4 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,65

0,3813 g Subst.: 12,9 ccm n/10-KOH. Ber. 13,06 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Amylalkohol und Eisessig, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, Xylol, fast nicht in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-methyl)-aminoessigsäure-äthylester

Darstellung wie oben. Aus 1 g Säure 1 g Substanz. Schmp. 75 bis 85°. Lösen in Äther, Versetzen des Rückstandes mit einigen Kubikzentimetern Petroläther ergibt farblose Krystalle vom Schmp. 86°. Aus Benzin Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1973 g Subst.: 16,9 ccm N (21°, 698 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,88

Der Ester löst sich wie der oben beschriebene.

2-Phenyl-4′-äthylamino-chinolin

1 g Säure werden in der vorstehend erörterten Weise decarboxyliert. Ergebnis: 0,6 g einer bei 80—105° schmelzenden Substanz, welche nach Umfällen bei 95° schmilzt. Aus Benzin lange, hellgelbe Nadeln. Schmp. 110°.

0,1826 g Subst.: 19,0 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,37

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-äthyl)-aminoessigsäure

2,7 g Base und 1 g α-Brom-n-buttersäure werden, wie vorstehend bereits mitgeteilt, erhitzt und der Versuch in

gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 1,7 g 2-Phenyl-4'-amino-chinolin und 0,3 g orangefarbener Substanz vom Schmelzpunkt 187°.

0,1885 g Subst.: 15,5 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,04

Die Säure löst sich leicht in Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Äthyl- und Amylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Xylol und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-dimethyl)-aminoessigsäure

Aus 5,4 g Amin und 2 g α-Brom-iso-buttersäure, wie oben, 4,2 g rückgewonnenes Ausgangsmaterial und 0,4 g der angestrebten Verbindung vom Schmp. 188—195°, der nach Umfällen auf 192—195° steigt.

0,1494 g Subst.: 12,5 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,31

Die Säure löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, fast nicht in Benzol, Toluol, Xylol und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-propyl)-aminoessigsäure

Aus 2,7 g Amin und 1 g α-Brom-n-valeriansäure, wie oben, 2,2 g rückgewonnenes Amin und 0,6 g eines orangefarbenen Produktes vom Schmp. 155—165°. Lösen desselben in Soda und Fällen mit Essigsäure erhöht den Schmelzpunkt auf 163 bis 165°.

0,2039 g Subst.: 15,6 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,60

Die Säure löst sich leicht in Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Äthyl-, Amylalkohol, Benzol, Xylol, fast nicht in Äther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-propyl)-aminoessigsäure-äthylester

Nach 12stündigem Erwärmen von 0,8 g Säure, 11 ccm absolutem Alkohol und 1,5 ccm konz. Schwefelsäure 0,8 g Substanz vom Schmelzpunkt 98—105°. Umlösen aus Äther liefert hellgelbe Krystalle, die bei 105—107° schmelzen. Aus Benzin farblose, prismatische Platten. Schmelzpunkt 108°.

0,2116 g Subst.: 15,5 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{22}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 8,05 Gef. N 8,18

Der Ester löst sich mit Ausnahme von Benzin und Petroläther leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-isopropyl)-aminoessigsäure

Aus 2,7 g Amin und 1 g α-Brom-iso-valeriansäure, wie früher, 1,8 g rückgewonnene Base und 1,2 g Substanz vom Schmp. 175—185°. Umlösen aus Soda erhöht den Schmelzpunkt auf 180—182°.

0,1804 g Subst.: 14,9 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,82

Die Säure löst sich in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, schwerer in Äther und Chloroform, fast nicht in Petroläther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-pentadecyl)-aminoessigsäure

Aus 3,2 g Base, 2,5 g α-Brom-stearinsäure, wie mitgeteilt, 1,7 g rückgewonnenes Ausgangsmaterial und 1,4 g Produkt vom Schmp. 115—120°. Umlösen aus Soda erhöht den Schmelzpunkt auf 127—128°.

0,3955 g Subst.: 19,0 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{33}H_{46}O_2N_2$ Ber. N 5,58 Gef. N 5,31

Diese Säure löst sich in Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, schwerer in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Benzin.

2-Phenyl-chinolyl-4′-β-(α-pentadecyl)-aminoessigsäure-äthylester

Darstellung wie oben. 1 g Säure geben 0,8 g Substanz vom Schmelzpunkt 60°. Äther liefert Nadeln, die bei 60—65° schmelzen. Benzin ergibt farblose Prismen vom Schmp. 65°.

0,1704 g Subst.: 8,1 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{35}H_{50}O_2N_2$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,12

Der Ester verhält sich wie die vorstehend beschriebenen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie
der Universität Cluj

Über die Nitrierung des Chalkons

Von **Ioan Tănăsescu** und **Aurel Georgescu**

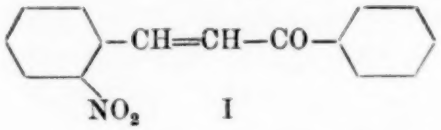
(Eingegangen am 2. Dezember 1933)

In einer kurzen Notiz hat Goldschmidt[1]) mitgeteilt, daß er bei der Nitrierung des Chalkons zwei Substanzen erhielt: Ein gelbes Öl, das durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Phenylchinolin übergeht und einen festen Nitrokörper, Schmp. 159°, von unbekannter Zusammensetzung.

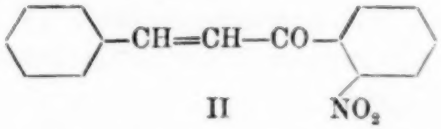
Aus der Tatsache, daß das gelbe Öl, durch Reduktion, in α-Phenylchinolin übergeht, schloß Goldschmidt, daß diese Substanz 2-Nitrochalkon (I) (1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3) sei.

Später stellten Engler und Dorant[2]) 2′-Nitrochalkon (II) (1-Phenyl-3-o-nitrophenyl-propenon-3) vom Schmp. 124° durch direkte Kondensation des o-Nitroacetophenons mit Benzaldehyd dar.

Noch später gewann Sorge[3]) 2-Nitrochalkon (I) durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetophenon. Die Substanz ist fest, krystallinisch, vom Schmp. 124°.



I



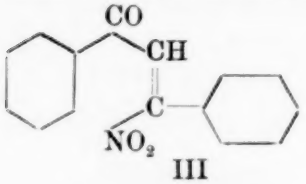
II

Aus den Synthesen von Engler-Dorant und Sorge folgt, daß das von Goldschmidt durch Nitrierung des Chalkons erhaltene Öl weder 2-Nitrochalkon (I), noch 2′-Nitrochalkon (II) sein kann.

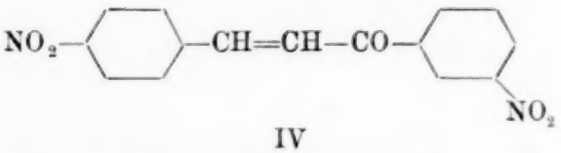
---

[1]) Ber. 28, 986 (1895).
[2]) Ber. 28, 2498 (1895).
[3]) Ber. 35, 1067 (1902).

Die Tatsache, daß dieses Öl durch Reduktion in α-Phenylchinolin übergeht, macht es aber wahrscheinlich, daß die Konstitution dieses Öles die eines β-Nitrochalkons (III) ist, das sich bei der Reduktion identisch verhalten würde.



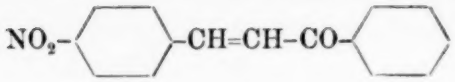
III



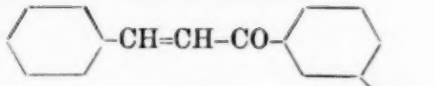
IV

In neuester Zeit wurde die Nitrierung des Chalkons von R. J. W. Le Fèvre, P. J. Markham und J. Pearson[1]) wieder aufgenommen gegenüber den früheren Versuchen unter verschiedenen Nitrierungsbedingungen. Diese Verfasser fanden nun auch nur in kleinen Mengen das Goldschmidtsche Öl und bestätigten das Entstehen von α-Phenylchinolin durch Reduktion. Durch Änderung der Zusammensetzung des Nitriergemisches und in der Regel unterhalb von -10^0 arbeitend, fanden sie als hauptsächlichstes Produkt 3′,4-Dinitrochalkon (IV), dessen Konstitution sie durch die Synthese, durch Kondensierung von p-Nitrobenzaldehyds mit m-Nitroacetophenon bestätigten.

Dieselbe Substanz (IV) erhielten sie sowohl durch Nitrierung von 4-Nitrochalkon (V), wie von 3′-Nitrochalkon (VI).



V



VI

Bei einer anderen Versuchsreihe gewannen Le Fèvre und seine Mitarbeiter ein Mononitroderivat, dem sie die Konstitution 4-Nitrochalkon (V) zusprechen, obwohl sein, nach zahlreichen Krystallisierungen festgestellter Schmelzpunkt, zwischen 153—159° lag, während das von Sorge[2]) dargestellte 4-Nitrochalkon bei 163—164° schmilzt.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über dem Mechanismus der Indigodarstellung[3]) und nachdem wir bemerkt hatten, daß 2-Nitrochalkon (I) als Ausgangsstoff für diese Syn-

[1]) Journ. chem. Soc. London **1933**, 344—346.
[2]) Ber. **35**, 1067 (1902).
[3]) Bull. Soc. Chim. France **51**, 234 (1932).

these dienen kann (vgl. weiter unten), trachteten wir diese Substanz durch direkte Nitrierung des Chalkons zu erhalten. Unter verschiedenen Bedingungen arbeitend als Le Fèvre und seine Mitarbeiter (hat Goldschmidt keine Versuchsbedingungen angegeben) ist es gelungen, mit guter Ausbeute ein Gemisch von 2-Nitro- und 4-Nitrochalkon zu erhalten, das sich durch fraktionierte Krystallisation leicht trennen läßt. Hierbei wird weder das von Goldschmidt erhaltene Öl, noch das von Le Fèvre und seinen Mitarbeitern gewonnene 3',4-Dinitrochalkon beobachtet (IV). Die von uns erhaltenen Substanzen sind identisch mit den von Sorge[1]) aus o-Nitro- und aus p-Nitrobenzaldehyd durch Acetophenon dargestellten Substanzen (I und V). Mischschmelzpunkte und Analysen der Produkte und ihrer Phenylhydrazone bestätigen diese Identität.

2-Nitrochalkon (I) kann leicht in Indigo überführt werden, wenn man wie folgt vorgeht: Durch Kochen mit Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung löst es sich und nimmt dabei eine intensive rote Färbung an, indem es wahrscheinlich in eine dem Isatogentypus angehörende Substanz übergeht, aus der durch rasche Zugabe von konz. Salzsäure Indigo ausgefällt wird. Dieses Verhalten ähnelt dem von Baeyer bei o-Nitrobenzylidenaceton beobachteten.[2])

Versuchsteil

Die Nitrierung des Chalkons. Zu 5 g reinem feingepulverten Chalkon tropfte man ein auf 15—20° abgekühltes Nitriergemisch aus 9 g SO_4H_2 (D = 1,48) und 6 g NO_3H (D = 1,42), und schüttelt kräftig durch; dabei wird die Substanz leimartig. Während der Nitrierung soll die Temperatur des Gemisches 25—30° betragen; sie darf weder unter 20° fallen, noch über 35° steigen. Nachdem $^3/_4$ des Nitrierungsgemisches eingetragen sind, erstarrt die Substanz; man fügt den Rest zu und läßt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, dann gibt man Wasser hinzu, dekantiert einige Male, filtriert und kocht mit 20 ccm Alkohol aus. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz wird in 60 ccm heißem Eisessig gelöst und filtriert. Während des Erkaltens krystallisiert eine gelbliche

[1]) Ber. **35**, 1067 (1902). [2]) Ber. **15**, 2859 (1882).

Substanz, die bei 164° schmilzt (4-Nitrochalkon) (V). Die essigsaure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Das ausgefällte Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 124° (2-Nitrochalkon) (I). Ausbeute an reiner Substanz: 1,6 g 2-Nitrochalkon und 3,0 g 4-Nitrochalkon.

2-Nitrochalkon: 0,01286, 0,02063 g Subst.: 0,64, 1,063 ccm N (18°, 22°, 741, 725 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,56 Gef. N 5,70, 5,69

4-Nitrochalkon: 0,00951, 0,00949 g Subst.: 0,48, 0,499 ccm N (21°, 22°, 734, 725 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,56 Gef. N 5,66, 5,80

Bereitung der Phenylhydrazone

A. 0,5 g 2-Nitrochalkon (I) wird in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst. Es wird 0,5 g Phenylhydrazin hinzugegeben und 1 Minute lang gekocht, sodann in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen. Die Fällung wird filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 162—164°.

B. Aus 4-Nitrochalkon (V) wird das Phenylhydrazon ebenso erhalten. Schmp. 148—150°.

A. 0,00457, 0,01065 g Subst.: 0,5096, 1,20 ccm N (22°, 23°, 725, 727 mm). — B. 0,00926, 0,00762 g Subst.: 1,04, 0,862 ccm N (22°, 725 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,25 Gef. N 12,29, 12,43, 12,39, 12,38

Die Indigodarstellung

1 g Nitrochalkon (I) wird unter Rückfluß 1—1½ Stunden mit 30 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 5 ccm 30prozent. NaOH gekocht. Die Lösung wird intensiv rot. Dann gibt man auf einmal durch den Kühler 12 ccm konz. HCl. Es fällt Indigo aus. Die auf dem Filter gesammelte Fällung wird mit siedendem Alkohol gewaschen. Man erhält 0,5 g Indigo in reinem Zustand.